ORSAY

N° d'ordre : 2547

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD - CENTRE D'ORSAY

pour obtenir le grade de

Docteur ès Sciences Physiques

par

Gérard CREUZET

Sujet de la thèse

"COUPLAGE MAGNETO-ELASTIQUE DANS LES ALLIAGES MAGNETIQUES DILUES"

Soutenue le 26 janvier 1982 devant la Commission d'Examen :

MM. FRIEDEL J. *Président*

LEMAIRE R. *Rapporteur*

CAMPBELL I.A.

CHAPELLE J.P.

de CHÂTEL P.F.

LEVY P.M.

ORSAY

N° d'ordre : 2547

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD - CENTRE D'ORSAY

pour obtenir le grade de

Docteur ès Sciences Physiques

par

Gérard CREUZET

Sujet de la thèse

"COUPLAGE MAGNETO-ELASTIQUE DANS LES ALLIAGES MAGNETIQUES DILUES"

Soutenue le 26 janvier 1982 devant la Commission d'Examen :

MM. FRIEDEL J. *Président*

LEMAIRE R. *Rapporteur*

CAMPBELL I.A.

CHAPELLE J.P.

de CHÂTEL P.F.

LEVY P.M.

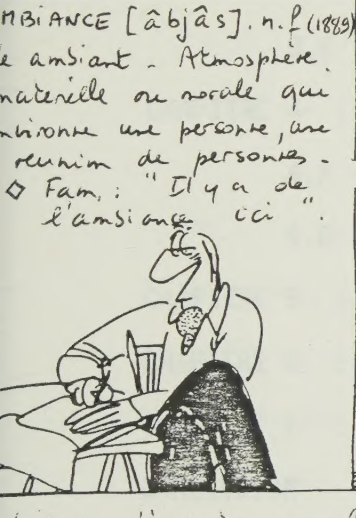
UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude et mes remerciements les plus sincères à .....

...ous la haute bienveillance ...t avec le concours toujours ...reux de --- et de --- ...ur lesquels j'ai le ...plus haute estime et ---

A tous ceux qui ont partagé avec moi ces quelques années de travail quotidien ---

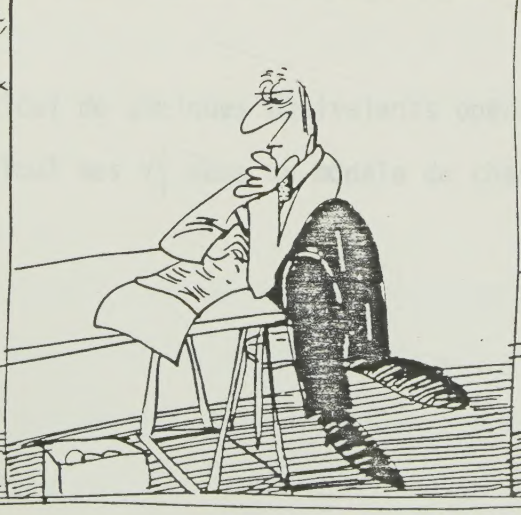
...MBIANCE [âbjâs]. n. f. (1849) ...e ambiant. - Atmosphère ...matérielle ou morale qui ...nvironne une personne, une ...réunion de personnes. ◇ Fam. : "Il y a de l'ambiance ici".



Vous savez, les potes, j'ai vachement apprécié de bosser avec vous --- c'était super chouette ---

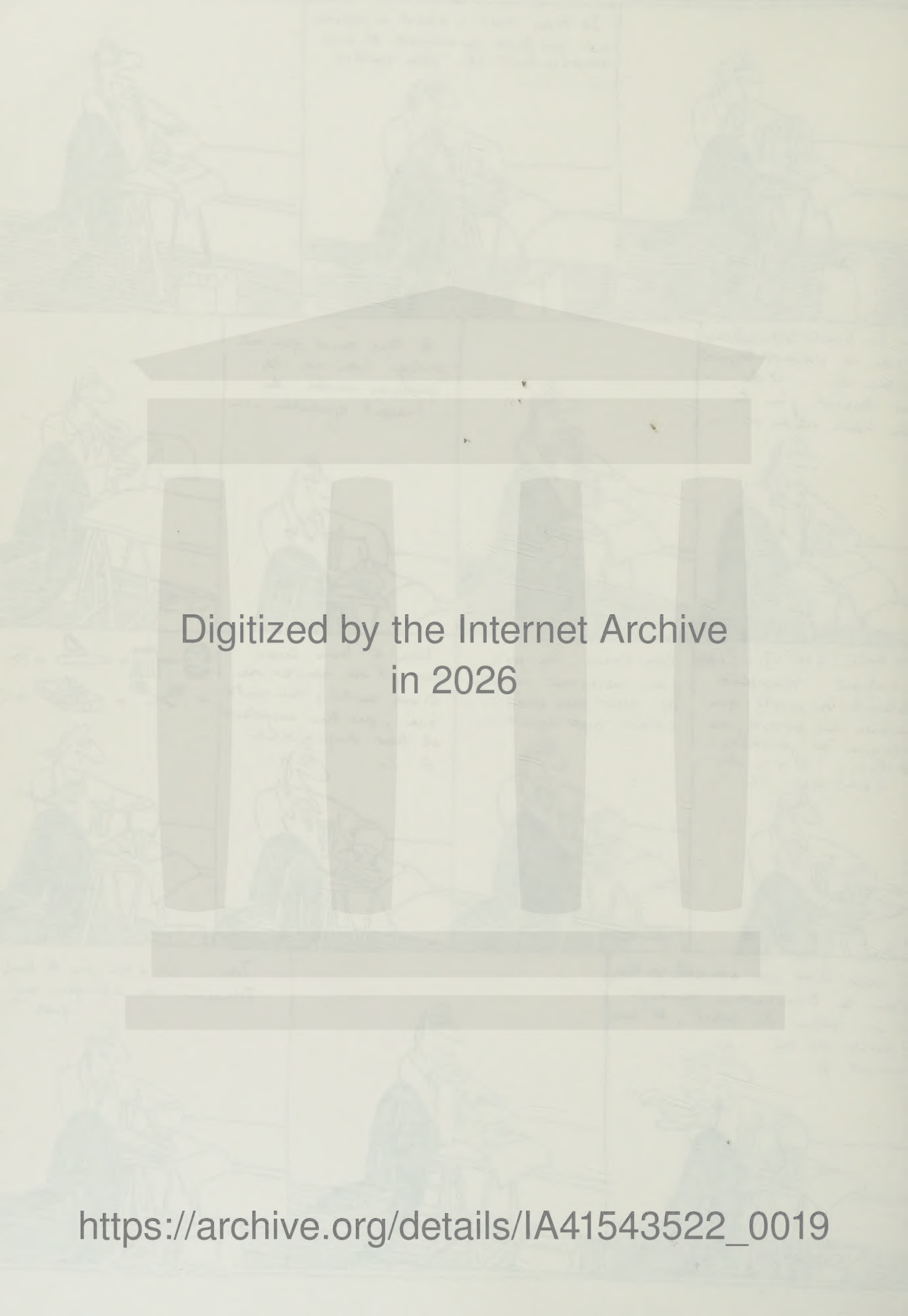
Merci à tous ceux qui, d'une manière ou d'une autre, ont contribué, par leur compétence et leur disponibilité, à ---

...L'aube d'une ère nouvelle se lève, ...dans la transparence sauvage ...d'un matin de soleil, et aux ...portes de cet ...univers je ---



Bon - Ce n'est pas le tout - Demain, on attaque sur quoi ? ---

BRETÉCHER


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543522_0019

COUPLAGE MAGNETO-ELASTIQUE

DANS LES ALLIAGES MAGNETIQUES DILUES

INTRODUCTION

CHAPITRE 1 : LE COUPLAGE MAGNETO-ELASTIQUE

CHAPITRE 2 : LA MAGNETOSTRICTION - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

CHAPITRE 3 : ALLIAGES METAUX NOBLES - TERRES RARES

3.A - Alliages Argent - Terres rares

3.B - Alliages Or - Terres rares

3.C - Discussion

CHAPITRE 4 : TERRES RARES DILUEES DANS DES COMPOSES CUBIQUES METALLIQUES

4.A - Alliage LaAg Tb

4.B - Alliages Pd_3Y TR

CHAPITRE 5 : IMPURETES DE TRANSITION DANS LE PALLADIUM

CHAPITRE 6 : VERRES DE SPIN

CHAPITRE 7 : COMPOSES AUGMENTES D'ECHANGE

CONCLUSION

APPENDICES : A - Calcul de quelques équivalents opérationnels

B - Calcul des V_i^j dans un modèle de charges ponctuelles

INTRODUCTION

Le couplage magnéto-élastique est, d'une façon très générale, le couplage entre les moments magnétiques d'un système, que ceux-ci soient localisés ou non, et les déformations du réseau. Il a été observé depuis fort longtemps par sa manifestation expérimentale la plus directe : la magnétostriction.

La magnétostriction désigne la propriété qu'a un système de se déformer quand on lui applique un champ magnétique extérieur. Cette déformation peut être isotrope -on parle alors de magnétostriction de volume- ou anisotrope -on parle alors de magnétostriction de forme-. En général, les deux contributions se superposent mais nous verrons qu'il existe des cas où le terme de forme domine nettement, comme dans les alliages dilués métaux nobles - terres rares, alors que c'est le contraire par exemple dans le verre de spin CuMn, ce qui n'est pas vraiment surprenant puisqu'un couplage anisotrope avec le réseau requiert à priori un moment orbital.

La magnétostriction de nombreux systèmes a bien sûr été étudiée avant que nous ne commencions ce travail, mais son interprétation a toujours été très délicate, pour des raisons assez diverses mais toujours liées à la

nature du couplage magnéto-élastique : dans les métaux de transition par exemple, ce sont des effets de bande qui sont à l'origine de la magnétostriction, et leur complexité rend difficile la compréhension des données expérimentales ; dans les terres rares concentrées, des effets importants ont été observés et de récents travaux de Morin et Schmitt sur les composés Zinc - Terres rares [1] ont apporté, outre d'importants résultats expérimentaux, un éclairage nouveau sur les différents effets qui entrent en jeu dans le couplage magnéto-élastique ; néanmoins, les effets à plusieurs ions rendent très délicate dans ces composés toute comparaison avec les développements théoriques proposés par les auteurs.

Travailler sur des alliages dilués incluait à priori une difficulté expérimentale, celle d'observer des effets nettement plus petits que ceux qui sont observés dans les terres rares concentrées par exemple, mais nous verrons que la sensibilité de notre dispositif expérimental a toujours été largement suffisante, et même au-delà de la précision requise dans certains cas, ce qui nous a permis par exemple de faire une analyse quantitative de l'effet de volume dans les alliages argent - terres rares, bien que celui-ci ne soit en module que quelques pour cents de l'effet de forme, et qu'il soit obtenu par comparaison de deux mesures différentes. Cette difficulté expérimentale éliminée, il était raisonnable de placer de sérieux espoirs dans l'étude des alliages dilués : les effets à plusieurs ions devaient y être, sinon nuls, tout au moins très faibles pour des concentrations d'impuretés magnétiques de l'ordre du pour cent ; dès lors la perspective de décrire les phénomènes avec un modèle à un ion devait permettre une détermination précise des coefficients de couplage magnéto-élastiques, et donc un pas décisif vers la compréhension de leur origine physique.

Quand a commencé ce travail, peu de travaux permettaient de donner des informations précises sur le couplage magnéto-élastique dans les alliages magnétiques dilués. Des mesures de résonance paramagnétique électronique sur

des films minces sous contrainte donnaient une première indication : mais, d'une part, ces mesures ne sont bien sûr possibles qu'avec certains ions, et de plus elles présentent une incertitude expérimentale qui ne permet guère que de donner le signe et une limite inférieure du module des coefficients de couplage magnéto-élastique. Nous verrons plus loin que nos mesures sont en accord avec ces précédents résultats quant au signe, mais donnent des informations quantitatives beaucoup plus fiables et détaillées.

De plus, une incertitude demeurait sur les coefficients de couplage avec le réseau non déformé (paramètres de champ cristallin) dans les alliages métaux nobles - terres rares. Une large gamme de valeurs nous était proposée par les différents auteurs, et nos mesures vont ici permettre de trancher en faveur de paramètres récemment déterminés à partir de mesures d'effet Mössbauer par Kikkert et Niesen [2].

Nous avons donc débuté ce travail par une série de mesures systématiques sur les terres rares lourdes diluées dans des matrices d'argent et d'or. Nous présenterons ces résultats dans le Chapitre 3, après avoir décrit le couplage magnéto-élastique au Chapitre 1 et les diverses techniques expérimentales utilisées dans ce travail au Chapitre 2.

Il était intéressant d'étendre nos travaux à des terres rares diluées dans d'autres matrices ; nous présenterons au Chapitre 4 une série de mesures sur des terres rares diluées dans des composés cubiques métalliques non magnétiques.

Mais les terres rares, bien entendu, ne sont pas les seules impuretés magnétiques à être à l'origine d'un effet de magnétostriction : nous avons également étudié les alliages d'impuretés de transition dans le Palladium,

travail présenté au Chapitre 5, ainsi qu'un certain nombre de verres de spin, dont les résultats sont exposés au Chapitre 6. Enfin, et bien que ceux-ci ne soient pas des alliages dilués, nous présenterons au Chapitre 7 un certain nombre de résultats sur des composés augmentés d'échange, car ceux-ci permettent de compléter cette étude du couplage magnéto-élastique dans la mesure où celui-ci n'y a pas la même origine physique que dans les autres systèmes étudiés dans ce travail.

CHAPITRE 1 : LE COUPLAGE MAGNETO-ELASTIQUE

I - LE PROBLEME A UN ION

1 - 1 - Position du Problème

1 - 2 - Approximations utilisées

1 - 3 - Interaction ion-réseau sans déformation : le champ cristallin

1 - 3 - 1 - Expression phénoménologique

1 - 3 - 2 - Le cas des Terres rares en symétrie cubique

1 - 4 - Interaction ion-réseau avec déformation : le couplage magnéto-élastique

1 - 4 - 1 - Le cas général

1 - 4 - 2 - Le cas des Terres rares en symétrie cubique

1 - 5 - Calcul des différents effets de magnétostriction

1 - 5 - 1 - L'Hamiltonien total

1 - 5 - 2 - Calcul des déformations

1 - 5 - 2 - 1 - Traitement au premier ordre

1 - 5 - 2 - 2 - Traitement self-consistant : effets de feed-back

1 - 5 - 3 - Expression de la magnétostriction de forme selon l'axe <001>

1 - 5 - 4 - Expression de la magnétostriction de forme selon l'axe <111>

1 - 5 - 5 - Expression de la magnétostriction de volume

1 - 6 - Ecarts par rapport au cas idéal de l'ion isolé en symétrie cubique

1 - 6 - 1 - Interactions entre ions magnétiques

1 - 6 - 1 - 1 - De nature électrostatique : apparition de termes non cubiques dans le champ cristallin

1 - 6 - 1 - 2 - De nature magnétique

1 - 6 - 2 - Présence de défauts au voisinage d'un ion : apparition d'un terme axial dans le champ cristallin

1 - 7 - Alliages étudiés dans le cadre de cette approche

2 - LE PROBLEME A PLUSIEURS IONS

2 - 1 - Divers types d'interactions

2 - 1 - 1 - Interaction RKKY

2 - 1 - 2 - Interaction pseudo-dipolaire

2 - 1 - 3 - Interaction Dzyaloshinsky-Moriya

2 - 2 - Application aux alliages étudiés dans ce travail

2 - 2 - 1 - Impuretés de transition dans le Palladium

2 - 2 - 2 - Verres de spin

3 - EFFETS DE BANDE

3 - 1 - Description

3 - 2 - Application aux systèmes étudiés dans ce travail

1 - LE PROBLEME A UN ION

1 - 1 - Position du Problème

Considérons le problème très simplifié d'un ion magnétique en interaction avec le réseau qui l'entoure, suffisamment éloigné à priori des autres ions identiques pour que leur interaction soit négligeable, approximation dont nous discuterons au paragraphe suivant et qui ne se trouve pas toujours vérifiée dans un alliage, même très dilué, comme nous le verrons plus tard.

L'interaction entre les électrons de l'ion magnétique et les ions constitutifs du réseau existe bien entendu quand le cristal n'est pas déformé ; le résultat de cette interaction porte le nom de champ cristallin et a été étudié depuis fort longtemps dans de nombreux systèmes ; une idée attirante par sa simplicité était de penser qu'il serait possible de donner une expression de ce champ cristallin en sommant sur l'ensemble du réseau les différents termes de Coulomb entre électron et charge localisée : c'est le modèle des charges ponctuelles. Mais la réalité est rapidement apparue plus complexe, mettant en jeu divers effets plus difficiles à décrire, comme le rôle de relai que peuvent jouer les électrons de conduction dans certains cas, les états liés virtuels dans d'autres, etc... Il reste néanmoins que cette interaction doit contenir la symétrie du cristal, et nous verrons qu'il est possible d'en donner une expression phénomé-

nologique faisant intervenir des opérateurs possédant cette symétrie, et exprimés comme fonctions du moment magnétique $\vec{J}$ de l'ion magnétique. Par le fait qu'il est le résultat de l'interaction avec le réseau en l'absence de déformation de celui-ci, le champ cristallin peut être considéré comme la manifestation à l'ordre zéro de cette interaction.

Quand le réseau est déformé, de nouveaux termes apparaissent dans cette interaction. Ils ont la même origine physique que le champ cristallin et possèdent bien entendu la symétrie de la déformation étudiée : c'est en quelque sorte l'ordre un du problème, cette dénomination étant d'autant plus justifiée que c'est au premier ordre qu'apparaissent les déformations du cristal dans l'expression de cette partie de l'interaction, appelée magnéto-élastique, les termes d'un ordre plus élevé étant à priori négligeables compte tenu du faible niveau de ces déformations. L'ion magnétique y est, comme dans le cas du champ cristallin, représenté par des opérateurs fonctions de $\vec{J}$. Il y a deux techniques expérimentales qui viennent rapidement à l'esprit pour étudier cette interaction magnéto-élastique : la première consiste à déformer le réseau directement par une contrainte, et observer le comportement magnétique de l'ion étudié, en présence de cette contrainte. C'est cette technique qui est utilisée par exemple dans des expériences de résonance paramagnétique électronique (RPE), dont nous parlerons plus tard, mais il faut être sûr de bien connaître la contrainte imposée à l'échantillon, et ceci est délicat. La seconde technique consiste en quelque sorte à prendre le problème à l'envers, c'est à dire à agir sur l'aimantation de l'ion, par exemple au moyen d'un champ magnétique extérieur, et à mesurer la déformation qui en résulte pour le cristal : c'est la magnétostriction ; la déformation observée est alors le résultat d'un compromis entre la possibilité pour le système de diminuer son énergie magnéto-élastique en se déformant, et l'apparition simultanée d'un terme positif de déformation élastique. Il est alors facile, comme nous allons le faire maintenant, de donner une expression de cette déformation en minimisant l'énergie totale du système.

1 - 2 - Approximations utilisées

Nous l'avons dit plus haut, la description des phénomènes étudiés avec un modèle à un ion est subordonnée à la possibilité de négliger son interaction avec les autres ions qui lui sont semblables et qui sont présents, plus ou moins loin de lui, dans le cristal. Il existe deux types d'interactions qui peuvent donner lieu à une telle perturbation. Tout d'abord une interaction de type électrostatique, la présence d'un ion différent de ceux de la matrice dans l'entourage de l'ion étudié pouvant entraîner l'apparition de termes de champ cristallin ne possédant pas la symétrie du cristal ; la présence d'un tel ion dans l'entourage immédiat de l'ion étudié, par exemple en situation de premier ou second voisin, entrainerait bien-sûr une perturbation dont l'intensité serait comparable, voire supérieure, à celle de l'interaction magnéto-élastique. Le second type d'interaction résultant de cette proximité est une interaction de type magnétique, par exemple en $\vec{J}_1.\vec{J}_2$ où à un ordre plus élevé ; dans ce cas encore, l'état magnétique de l'ion ne peut plus être considéré comme dépendant seulement du champ extérieur et de l'interaction avec le réseau.

Ces deux types d'interaction avec d'autres ions magnétiques ont en commun d'être fortement dépendantes de la possibilité qu'ont (ou non) ces ions d'être proches les uns des autres ; on peut penser qu'en travaillant avec des alliages dilués, où la concentration d'ions magnétiques est voisine de 0,5 % comme dans les alliages métaux nobles - terres rares, cette éventualité est exclue ipso facto ; rappelons que c'est l'une des motivations essentielles qui nous a amenés à travailler ainsi ; néanmoins nous verrons lors de l'examen quantitatif des résultats que ces interactions ne peuvent être tout à fait écartées, dans le cas de l'alliage AgTb par exemple.

Une autre question importante est de savoir comment se traduit dans l'expression de la magnétostriction le passage de la déformation locale -au voisi-

nage de l'ion magnétique- à la déformation totale observée sur un échantillon ; de nouveau, il est probable que, si les ions magnétiques sont trop rapprochés les uns des autres, il ne soit pas possible de considérer la déformation totale comme la superposition des déformations individuelles -ce qui revient à penser en quelque sorte à un phénomène d'"interférences"- ce qui se traduit simplement par la présence de la concentration c d'ions magnétiques dans l'expression de la magnétostriction.

Pour lever l'ensemble de ces indéterminations, nous avons effectué une comparaison des résultats pour deux échantillons de l'alliage AgTm de concentrations différentes et avons vérifié, avec une bonne précision, que les deux effets étaient dans le rapport des concentrations. Nous partirons donc du fait qu'il est possible de décrire les alliages de Terres rares dilués dans des métaux nobles ou dans des composés cubiques non magnétiques en négligeant en première approximation les effets d'interactions que nous venons de suggérer, et sur lesquels nous reviendrons pour analyser les différences qu'ils induisent par rapport au cas idéal.

Il reste néanmoins une difficulté inhérente à la technique expérimentale que nous utilisons : en effet, nous mesurons les déformations totales de l'ensemble de l'échantillon ε_T alors que les ions magnétiques, même parfaitement isolés les uns des autres, produisent des déformations locales ε_ℓ ; il en résulte une certaine ambiguité sur la définition des coefficients de couplage magnéto-élastiques. En effet ceux-ci sont définis à partir d'une expression locale de l'énergie magnéto-élastique V_{OL}, alors que la seule expression que nous puissions donner de l'énergie élastique $V_{\text{élastique}}$ est une expression intégrale où interviennent les déformations ε_T et les constantes élastiques C_{ij} de la matrice. Tant que ces déformations ε_T sont faibles (quelques 10^{-6}) les ε_ℓ le seront aussi (quelques 10^{-4}), et une expression locale de l'énergie élastique serait en ε_ℓ^2 (comme l'expression intégrale en ε_T^2), mais avec des constantes élastiques locales. Il est donc bien clair que les coefficients magnéto-élastiques

qui apparaissent dans les expressions que nous allons établir ne sont que des coefficients phénoménologiques propres aux alliages dilués, et que la comparaison des valeurs de ces coefficients déduites de l'expérience avec les prédictions d'un modèle nécessiterait que ce dernier prenne en compte de façon quantitative le passage des ε_T aux ε_ℓ, problème au demeurant fort délicat dès que l'on s'éloigne du cas isotrope [26].

1 - 3 - Interaction ion-réseau sans déformation : le champ cristallin

1 - 3 - 1 - Expression phénoménologique

A partir d'un développement très classique en coordonnées cartésiennes, Hutchings [3] propose une expression du champ cristallin où apparaissent les moments multipolaires de l'ion considéré, exprimés en termes d'opérateurs de Stevens O_ℓ^m :

$$H_{cef} = \sum_{\ell,m} A_\ell^m \langle r^\ell \rangle S_\ell(J)\, O_\ell^m \qquad (1)$$

Le développement est bien sûr limité aux seuls termes susceptibles de donner des éléments de matrice non nuls. Cela dépend donc de la valeur de J. Pour les terres rares, il n'est pas utile d'aller au-delà de $\ell = 6$.

Les coefficients $S_\ell(J)$ sont les facteurs de Stevens qui apparaissent avec les opérateurs O_ℓ^m. On note $\alpha_J = S_2$; $\beta_J = S_4$; $\gamma_J = S_6$. Les intégrales $\langle r^\ell \rangle$ sont à calculer à partir des fonctions d'onde atomiques 4f.

Enfin, les coefficients A_ℓ^m contiennent l'information physique du couplage avec le réseau, et tout d'abord la symétrie de celui-ci ; dans une matrice hexagonale, il existe des termes axiaux $\ell = 2$, mais ce n'est pas le cas en symétrie cubique où seuls apparaissent $\ell = 4$ et $\ell = 6$.

1 - 3 - 2 - Le cas des terres rares en symétrie cubique

En symétrie cubique (groupe ponctuel O_h), on peut montrer très facilement :

$$H_{cef} = A_4^0 \langle r^4 \rangle \beta_J (O_4^0 + 5\, O_4^4) + A_6^0 \langle r^6 \rangle \gamma_J (O_6^0 - 21\, O_6^4) \qquad (2)$$

Une autre notation a été introduite par Lea, Leask et Wolf [4] :

$$H_{cef} = \frac{Wx}{F(4)} (O_4^0 + 5\, O_4^4) + \frac{W(1 - |x|)}{F(6)} (O_6^0 - 21\, O_6^4) \qquad (3)$$

où W est un facteur d'échelle, x mesure le rapport des ordres 4 et 6, F(4) et F(6) sont des coefficients. Nous préférerons travailler simplement avec les coefficients $C_4 = A_4^0 \langle r^4 \rangle$ et $C_6 = A_6^0 \langle r^6 \rangle$, et nous écrivons donc :

$$H_{cef} = C_4 \beta_J (O_4^0 + 5\, O_4^4) + C_6 \gamma_J (O_6^0 - 21\, O_6^4) \qquad (4)$$

notation qui a l'avantage de permettre de comparer facilement les terres rares entre elles puisque C_4 et C_6 ne contiennent pas les facteurs de Stevens β_J et γ_J.

1 - 4 - Interaction ion-réseau avec déformation : le couplage magnéto-élastique

1 - 4 - 1 - Le cas général

Quand le réseau est déformé, deux sortes de modifications apparaissent dans l'interaction avec le réseau : tout d'abord il y a apparition de termes qui étaient nuls avant la déformation, comme par exemple un terme O_2^0 qui accompagne un allongement ou un rétrécissement selon l'axe de quantification ; ensuite, il y a également une modification des paramètres C_4 et C_6 du champ cristallin, de

telle sorte que certains coefficients de l'hamiltonien magnéto-élastique ne sont que des dérivées de ces coefficients de champ cristallin C_4, C_6 par rapport aux déformations du cristal. Il est possible d'écrire l'interaction avec le réseau sous la forme :

$$H = H_{cef} + H_{OL} \tag{5}$$

où H_{cef} est l'hamiltonien de champ cristallin écrit au paragraphe précédent -l'ordre zéro du problème- et H_{OL} l'hamiltonien magnéto-élastique qui regroupe les deux sortes de termes définis plus haut.

Il est classique d'écrire, comme dans le cas du champ cristallin, l'hamiltonien magnéto-élastique [5, 6] :

$$H_{OL} = \sum_{\alpha\, \ell\, \beta} V(\Gamma_\alpha, \ell)\, O(\Gamma_\alpha, \ell, \beta)\, S_\ell(J)\, \sigma(\Gamma_\alpha, \beta) \tag{6}$$

où Γ_α désigne la représentation irréductible du groupe de symétrie, $\sigma(\Gamma_\alpha, \beta)$ la déformation qui se transforme comme la βième composante de Γ_α, les $O(\Gamma_\alpha, \ell, \beta)$ sont des combinaisons linéaires d'opérateurs de Stevens O_ℓ^m, et les coefficients $S_\ell(J)$ sont les facteurs de Stevens. Enfin les $V(\Gamma_\alpha, \ell)$ sont les coefficients de couplage magnéto-élastique.

1 - 4 - 2 - Le cas des terres rares en symétrie cubique

Dans le but de calculer l'expression de la magnétostriction pour les terres rares en symétrie cubique, il est plus aisé d'écrire l'énergie magnéto-élastique, de façon développée, comme l'ont fait Blume et Orbach [6] :

$$V_{OL} = \sum_{\ell=2,4} \sum_{m=\Theta,\varepsilon} V(\Gamma_{3g},\ell)\, C(\Gamma_{3g},\ell,m)\, \varepsilon(\Gamma_{3g},m)$$
$$+ \sum_{\ell=2,4} \sum_{m=\pm1,0} V(\Gamma_{5g},\ell)\, C(\Gamma_{5g},\ell,m)\, \varepsilon(\Gamma_{5g},-m)\, (-1)^m$$
$$+ (V_{OL})_{vol} \qquad (7)$$

où $(V_{OL})_{vol}$ désigne le terme de volume correspondant à une déformation isotrope dans laquelle intervient la déformation :

$$e_1 = \varepsilon(\Gamma_1, 1) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}) \qquad (8)$$

mais il est préférable de ne pas alourdir l'écriture et de traiter ce terme séparément dans quelques paragraphes. Notons que le développement est limité à $\ell = 2$ et 4. En effet, il est rapidement apparu au cours de ce travail qu'il n'était pas possible de mettre en évidence une éventuelle contribution d'ordre 6 aux différents effets de forme. Nous éviterons donc d'en embarasser les calculs.

Rappelons les définitions des différents termes de déformation :

$$e_3^{\Theta} = \varepsilon(\Gamma_{3g}, \Theta) = \frac{1}{2} (2\varepsilon_{zz} - \varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}) \qquad (9)$$
$$e_3^{\varepsilon} = \varepsilon(\Gamma_{3g}, \varepsilon) = \frac{\sqrt{3}}{2} (\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}) \qquad (10)$$
$$e_5^{1} = \varepsilon(\Gamma_{5g}, 1) = - i \sqrt{\frac{3}{2}} (\varepsilon_{yz} + i\varepsilon_{zx}) \qquad (11)$$
$$e_5^{0} = \varepsilon(\Gamma_{5g}, 0) = i \sqrt{3}\, \varepsilon_{xy} \qquad (12)$$
$$e_5^{-1} = \varepsilon(\Gamma_{5g}, -1) = i \sqrt{\frac{3}{2}} (\varepsilon_{yz} - i\varepsilon_{zx}) \qquad (13)$$

Nous voyons déjà que les coefficients magnéto-élastiques qui interviennent dans l'équation (7) et qui sont à l'origine des effets de forme, sont au nombre de 4 et nous les noterons :

$$V(\Gamma_{3g}, 2) = V_2^3 \qquad (14)$$
$$V(\Gamma_{3g}, 4) = V_4^3 \qquad (15)$$

$$V(\Gamma_{5g}, 2) = V_2^5 \qquad (16)$$

$$V(\Gamma_{5g}, 4) = V_4^5 \qquad (17)$$

Enfin, les fonctions $C(\Gamma_\alpha, \ell, m)$ s'expriment en fonction des harmoniques sphériques (voir Appendice A).

1 - 5 - Calcul des différents effets de magnétostriction

1 - 5 - 1 - L'Hamiltonien total

En présence d'un champ extérieur $\vec{H}$, nous pouvons écrire l'hamiltonien total sous la forme :

$$H_T = H_{Zeeman} + H_{cef} + H_{OL} + H_{élastique} \qquad (18)$$

dans lequel H_{cef} et H_{OL} ont été définis plus haut, H_{Zeeman} est l'hamiltonien d'interaction avec le champ extérieur $\vec{H}$ bien connu :

$$H_{Zeeman} = g_J \mu_B \vec{H} \cdot \vec{J} \qquad (19)$$

et $H_{élastique}$ désigne bien entendu l'hamiltonien élastique.

1 - 5 - 2 - Calcul des déformations

1 - 5 - 2 - 1 - Traitement au premier ordre

Dans H_T, il est clair que les termes dominants sont H_{Zeeman} et H_{cef}. Il est donc possible, dans une première approche, de considérer que c'est par la diagonalisation de l'hamiltonien réduit $H_{Zeeman} + H_{cef}$ que l'on obtiendra les états propres accessibles; ensuite, minimisons l'énergie $V_{OL} + V_{élastique}$, où

$V_{élastique}$ s'écrit :

$$V_{élastique} = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12})(e_1)^2 + \frac{1}{3}(C_{11} - C_{12})((e_3^{\Theta})^2 + (e_3^{\varepsilon})^2) + 2C_{44}(-\frac{1}{3}(e_5^0)^2 + \frac{2}{3} e_5^1 e_5^{-1}) \quad (20)$$

où C_{11}, C_{12} et C_{44} sont les constantes élastiques de la matrice. Les conditions d'équilibre s'écrivent :

$$\frac{\partial}{\partial e_q^K}(V_{OL} + V_{élastique}) = 0 \quad (21)$$

et l'on obtient immédiatement les déformations à l'équilibre :

$$e_3^{\Theta} = \frac{-3}{2(C_{11} - C_{12})} \sum_{\ell} V(\Gamma_{3g},\ell)\ C(\Gamma_{3g},\ell,\Theta) \quad (22)$$

$$e_3^{\varepsilon} = \frac{-3}{2(C_{11} - C_{12})} \sum_{\ell} V(\Gamma_{3g},\ell)\ C(\Gamma_{3g},\ell,\varepsilon) \quad (23)$$

$$e_5^1 = \frac{3}{4C_{44}} \sum_{\ell} V(\Gamma_{5g},\ell)\ C(\Gamma_{5g},\ell,1) \quad (24)$$

$$e_5^0 = \frac{3}{4C_{44}} \sum_{\ell} V(\Gamma_{5g},\ell)\ C(\Gamma_{5g},\ell,0) \quad (25)$$

$$e_5^1 = \frac{3}{4C_{44}} \sum_{\ell} V(\Gamma_{5g},\ell)\ C(\Gamma_{5g},\ell,-1) \quad (26)$$

Il faut encore exprimer ces déformations en fonction de leurs équivalents opérationnels, afin de pouvoir calculer les moyennes thermiques $\langle O_\ell^m \rangle$ de ces opérateurs à partir des états propres définis plus haut, ceci dans le but de donner une expression de la magnétostriction qui soit comparable aux résultats expérimentaux. Le passage des fonctions $C(\Gamma_\alpha,\ell,m)$ aux O_ℓ^m est détaillé dans l'Appendice A.

1 - 5 - 2 - 2 - Traitement self-consistant : effets de feed-back

Après un premier calcul comme celui qui a été exposé au paragraphe précédent, il est possible de déterminer, par comparaison aux résultats expérimentaux, les différents coefficients magnétoélastiques V_2^3, V_4^3, V_2^5 et V_4^5, et donc de donner une expression de H_{OL} avec ces coefficients. Il est alors possible de renouveler la détermination des états propres avec le nouvel hamiltonien :

$$H_{Zeeman} + H_{cef} + H_{OL}$$

On peut donc espérer calculer plus finement les moyennes $\langle O_\ell^m \rangle$, et donc déterminer une nouvelle série de paramètres V_i^j, et ainsi de suite jusqu'à la convergence de la méthode. Nous avons essayé cette approche en prenant, pour la détermination de H_{OL}, des valeurs locales ε_ℓ des déformations déduites des valeurs mesurées ε_T par l'application en première approximation d'un facteur c^{-1}. Toutefois, les résultats sur le calcul des moyennes des différents opérateurs ont été très peu différents de ceux du traitement au premier ordre (de quelques %). En outre, comme nous le verrons au Chapitre 3, la détermination des V_i^j comporte déjà un certain nombre d'incertitudes avec l'approche au premier ordre de telle sorte que, au lieu d'affiner les résultats, le traitement self-consistant ne fait qu'alourdir la méthode. Nous laisserons donc cette approche de côté par la suite.

1 - 5 - 3 - Expression de la magnétostriction de forme selon l'axe <001>

L'expression de la variation relative de longueur d'un échantillon selon une direction quelconque repérée par ses cosinus directeurs β_1, β_2 et β_3 est, d'après Morin [7] :

$$\left(\frac{\Delta \ell}{\ell}\right)_{\beta_1\beta_2\beta_3} = \frac{\sqrt{2}}{3} e_1 + \frac{1}{3} e_3^{\Theta} [2\beta_3^2 - \beta_1^2 - \beta_2^2]$$
$$+ \frac{1}{\sqrt{3}} e_3^{\varepsilon} [\beta_1^2 - \beta_2^2] - \frac{2i}{\sqrt{3}} \beta_1\beta_2 e_5^0$$
$$+ i \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} (e_5^1 - e_5^{-1}) \beta_2\beta_3 + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} (e_5^1 + e_5^{-1}) \beta_3\beta_1 \qquad (27)$$

Si l'on s'intéresse au seul terme de forme, selon l'axe <001>, on a donc $\beta_1 = \beta_2 = 0$ et $\beta_3 = 1$, soit :

$$\left(\frac{\delta \ell}{\ell}\right)^{\ast}_{<001>} = \frac{2}{3} e_3^{\theta} \qquad (28)$$

Utilisant les résultats de l'égalité (22) et les expressions en terme d'opérateurs de $C(\Gamma_{3g},2,\Theta)$ et $C(\Gamma_{3g},4,\Theta)$ données dans l'appendice A, on obtient facilement, après avoir multiplié par la concentration c d'ions magnétiques (voir 1.2) :

$$\left(\frac{\Delta \ell}{\ell}\right)^{\ast}_{<001>} = \frac{-c}{(C_{11} - C_{12})} \left[\frac{1}{2} \alpha_J V_2^3 \langle O_2^0 \rangle - \frac{\sqrt{5}}{16\sqrt{3}} \beta_J V_4^3 \langle O_4^0 - 7 O_4^4 \rangle\right] \qquad (29)$$

1 - 5 - 4 - Expression de la magnétostriction de forme selon l'axe <111>

Appliquons l'égalité (27) pour $\beta_1 = \beta_2 = \beta_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}$, et nous obtenons, pour le terme de forme selon <111> :

$$\left(\frac{\delta \ell}{\ell}\right)^{\ast}_{<111>} = - \frac{2i}{3\sqrt{3}} e_5^0 + \frac{i\sqrt{2}}{3\sqrt{3}} (e_5^1 - e_5^{-1}) + \frac{\sqrt{2}}{3\sqrt{3}} (e_5^1 + e_5^{-1}) \qquad (30)$$

mais une rapide considération de symétrie dans la définition des e_5^m des égalités (11), (12) et (13) permet de voir que les trois contributions sont identiques, de telle sorte que :

$$\left(\frac{\delta \ell}{\ell}\right)^{\ast}_{<111>} = - \frac{2i}{\sqrt{3}} e_5^0 \qquad (31)$$

Utilisant les résultats de l'égalité (25) et les expressions en termes d'opérateurs de $C(\Gamma_{5g}, 2, 0)$ et $C(\Gamma_{5g}, 4, 0)$, on obtient facilement :

$$\left(\frac{\Delta \ell}{\ell}\right)^{\ast}_{<111>} = \frac{c}{4C_{44}} \left[\alpha_J V_2^5 \langle O_2^0 \rangle_{<111>} + \frac{\sqrt{15}}{8} \beta_J V_4^5 \langle O_4 \rangle_{111}\right] \quad (32)$$

où l'on a noté, alors que l'axe de quantification z du problème est toujours <001> :

$$\langle O_2^0 \rangle_{111} = \langle 3 J_{111}^2 - J(J+1) \rangle \quad (33)$$

$$\langle O_4 \rangle_{111} = \langle -7i \left[J_z^2 (J_+^2 - J_-^2) + (J_+^2 - J_-^2) J_z^2\right] + 2i \left[J(J+1) + 5\right] (J_+^2 - J_-^2) \rangle \quad (34)$$

1 - 5 - 5 - Expression de la magnétostriction de volume

Nous avons laissé de côté jusqu'ici la déformation e_1 qui est à l'origine du terme de magnétostriction isotrope, le terme de volume. Pour obtenir e_1, nous devons réitérer la même démarche, non sans avoir remarqué que e_1 ne peut résulter que de la variation avec le volume des coefficients de champ cristallin C_4 et C_6. En conséquence, il n'y a pas dans e_1 de terme d'ordre 2 et nous devons donc conserver les termes d'ordre 4 et 6.

Un calcul analogue donne donc :

$$e_1 = -\frac{3}{2(C_{11} + 2C_{12})} \sum_{\ell} V(\Gamma_1, \ell)\, C(\Gamma_1, \ell, 1) \quad (35)$$

et ensuite, d'après (27) :

$$\frac{\Delta V}{V} = \sqrt{2}\, e_1 \quad (36)$$

Soit, tous calculs faits (voir appendice A) :

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{-3c}{C_{11} + 2C_{12}} \left[\frac{\sqrt{7}}{16\sqrt{6}} \beta_J V_4^1 \delta \langle O_4^0 + 5\, O_4^4 \rangle + \frac{1}{64} \gamma_J V_6^1 \delta \langle O_6^0 - 21\, O_6^4 \rangle \right] \quad (37)$$

où l'on a posé : $V_4^1 = V(\Gamma_1, 4)$ (38)

$V_6^1 = V(\Gamma_1, 6)$ (39)

et où $\delta\langle O_\ell^m \rangle$ désigne la différence entre $\langle O_\ell^m \rangle$ à un champ donné et $\langle O_\ell^m \rangle$ en champ nul, à la température considérée.

1 - 6 - Ecarts par rapport au cas idéal de l'ion isolé en symétrie cubique

1 - 6 - 1 - Interactions entre ions magnétiques

1 - 6 - 1 - 1 - De nature électrostatique : apparition de termes non cubiques dans le champ cristallin

Comme nous l'avons déjà évoqué plus haut, l'existence d'un autre ion magnétique dans le voisinage d'un ion donné modifie le champ cristallin qui s'exerce sur ce dernier, et donc les états propres de celui-ci ; ce phénomène, d'une part rajoute des termes aux expressions (29), (32) et (37) des différents termes de magnétostriction , d'autre part peut modifier fortement les moyennes thermiques des opérateurs qui y figurent. Mais ce phénomène est fortement aléatoire car il est impossible d'agir sur la position des ions lors de la formation du cristal, quoique la technique expérimentale utilisée alors (voir Chapitre 2) permette de penser que ces ions sont répartis au hasard et donc que ce type d'effet doit, sinon s'annuler, tout du moins se moyenner fortement.

1 - 6 - 1 - 2 - De nature magnétique

Une interaction magnétique directe entre ions magnétiques, quelle que soit sa nature, peut perturber fortement l'état d'un ion donné : de plus, c'est un problème à N corps, donc de nature beaucoup plus complexe à priori ; nous regarderons cette interaction de plus près lors de l'étude, dans les paragraphes à venir, du problème à plusieurs ions. Mais ici, comme au paragraphe précédent, nous ne pouvons pas faire abstraction complètement de cette interaction dans les alliages, même très dilués. La linéarité observée de l'effet de magnétostriction en fonction de la concentration c ne permet pas non plus de lever définitivement cette inconnue, bien que l'on attende d'un tel effet une contribution à priori en c^2. Il est possible de dire néanmoins qu'un tel effet doit être, s'il existe, plus important à basse température ; nous en discuterons en détails lors de l'examen des résultats sur AgTb selon l'axe <001> (voir chapitre 3A).

1 - 6 - 2 - Présence de défauts au voisinage d'un ion : apparition d'un terme axial dans le champ cristallin

La présence d'un défaut (lacune, etc...) au voisinage d'un ion magnétique modifie de façon évidente le champ cristallin qui s'exerce sur cet ion. En première approximation, il est possible de représenter une lacune près du site i par un terme axial $DJ_{z_i}^2$ dans le champ cristallin, où z_i désigne un axe local sur le site i (aléatoire), dont la direction dépend bien évidemment de la position de la lacune par rapport à l'ion magnétique situé au site i. Il est possible de penser, à priori, qu'un échantillon où existerait un nombre non négligeable de telles lacunes présenterait une magnétostriction très différente d'un échantillon de même composition, mais sans lacunes. Après avoir observé un effet très innatendu sur quelques échantillons polycristallins d'Argent-terres rares fabriqués par trempe très rapide à partir de l'état liquide, nous attribuons ces effets aux défauts de l'échantillon, entre autres (mais ce n'est pas exhaustif) à

des couples ion-lacune ; les atomes de terre rare ayant une assez forte extension spatiale par rapport aux atomes d'argent, il n'est pas déraisonnable de penser qu'un tel procédé permet de créer en quantité importante des lacunes au voisinage immédiat des atomes de terre rare. Nous examinerons en détail les résultats observés sur de tels échantillons, et nous verrons qu'ils sont très différents de ce que l'on peut attendre de polycristaux fabriqués avec soin comme l'ont été les monocristaux utilisés dans ce travail (voir Chapitre 2), à tel point que le signe de la magnétostriction peut être le contraire de celui qui est attendu. Le processus de fabrication des monocristaux, que nous exposerons en détail au Chapitre 2, ainsi que l'ampleur de l'effet qui apparait lors de mesures sur des échantillons trempés rapidement nous amènent à négliger l'influence des lacunes dans l'analyse des résultats expérimentaux sur l'ensemble des autres échantillons.

1 - 7 - Alliages étudiés dans le cadre de cette approche

L'ensemble des résultats sur les terres rares, que ce soit au Chapitre 3A (Argent - terres rares), 3B (Or - terres rares) ou 4 (terres rares dans des composés cubiques non magnétiques) peuvent être analysés dans le cadre de cette approche.

Toutefois, pour l'étude quantitative des quelques résultats sur polycristaux que nous présentons, il est nécessaire d'être prudent et de déterminer au préalable comment s'exprime la magnétostriction dans des monocristaux selon <001> ou <111> ; nous verrons que cette remarque est cruciale quand les effets <001> et <111> sont de signes opposés, et qu'il est alors très facile de tirer de mesures sur polycristaux des conclusions sans grande réalité physique.

Si l'approche que nous avons décrite depuis le début de ce chapitre est typiquement appropriée aux terres rares dans un champ cristallin cubique, il existe des termes à un ion analogues (aussi bien de forme que de volume) dans de

nombreux autres systèmes, dès que les impuretés magnétiques possèdent un moment orbital. Citons, dans le cadre de ce travail, le cas de PdCo (Chapitre 5) et AuFe (Chapitre 6).

2 - LE PROBLEME A PLUSIEURS IONS

2 - 1 - Divers types d'interactions

2 - 1 - 1 - Interaction RKKY

Il est clair qu'une interaction du type $\sum_{ij} J(r_{ij})\ \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$ gouverne à la fois les variables magnétiques "directes" comme l'aimantation, et la magnétostriction. En effet, le système, au fur et à mesure qu'il s'aimante, cherche à minimiser son énergie en modifiant les distances r_{ij} entre les différents ions magnétiques, et donc la valeur du coefficient de couplage $J(r_{ij})$. Ce phénomène ne peut, puisque c'est la distance r_{ij} qui intervient, que donner naissance à un terme isotrope de magnétostriction, positif ou négatif selon que r_{ij} se situe dans une région où J(r) est décroissant (effet de volume négatif - Figure 1a) ou croissant (effet de volume positif - Figure 1b).

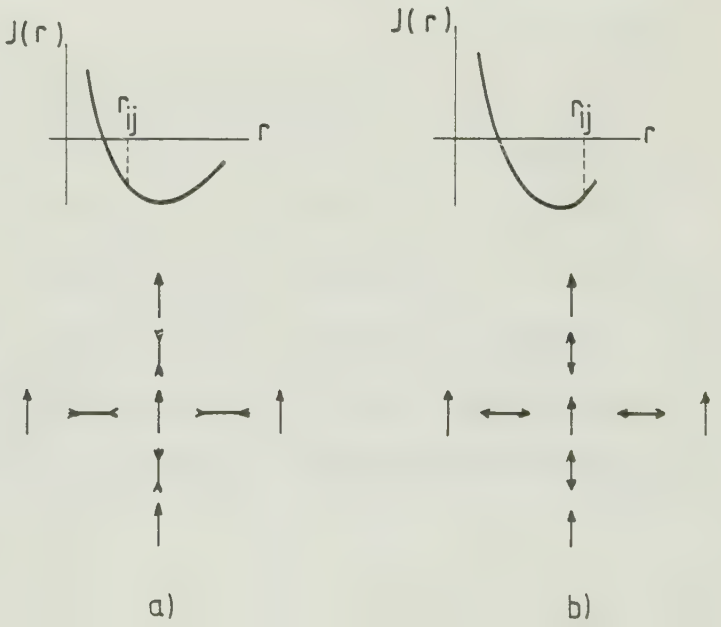


Figure 1 : Termes à 2 ions isotropes induits par RKKY (schématique)

Un calcul de l'expression de la magnétostriction induite par le couplage Ruderman-Kittel nous entrainerait dans des développements théoriques hors du propos de ce travail. Nous verrons lors de l'analyse des résultats sur les verres de spins, où notre but essentiel était de déterminer la nature des interactions qui entrent en jeu dans la magnétostriction, que l'absence d'un calcul détaillé analogue à celui du premier paragraphe de ce chapitre ne nous empêche pas de tirer des conclusions quand à l'importance de l'interaction RKKY dans les différents effets de magnétostriction. En effet, l'interaction RKKY est une interaction indirecte à deux ions, et on peut penser qu'elle induit une dépendance en carré de la concentration d'ions magnétiques. L'étude en fonction de la concentration de la magnétostriction de divers alliages verres de spin nous permettra donc une analyse qualitative.

2 - 1 - 2 - Interaction pseudo-dipolaire

Dans le but d'interpréter l'anisotropie magnétique observée dans les alliages verres de spin, Levy et Fert [10,11] ont examiné les différents termes qui apparaissent dans l'interaction RKKY quand sont présents dans l'alliage étudié des ions à couplage spin-orbite. A l'interaction isotrope dont nous avons parlé au paragraphe précédent se superposent des termes pseudo-dipolaires (à 2 ions) ou de Dzyaloshinsky-Moriya (à 3 ions).

L'interaction pseudo-dipolaire peut donner naissance à une contribution anisotrope à la magnétostriction (Figure 2). L'interaction dipole-dipole magnétique directe peut également à priori donner des termes du même type, mais Levy et Fert [11] ont montré que cette dernière était en intensité 40 fois inférieure à l'interaction pseudo-dipolaire. Dans ce cas également, nous nous attendons à une contribution en c^2, où c est la concentration d'impuretés magnétiques, et nous pourrons conclure sur la présence de cette interaction dans la magnétostriction

en comparant les effets anisotropes, s'ils existent, sur des verres de spin avec (cas de AuFe) ou sans couplage spin-orbite (cas de CuMn).

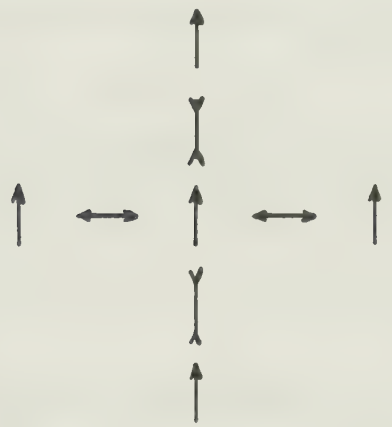


Figure 2 : Termes à 2 ions anisotropes induits par interaction pseudo-dipolaire (schématique).

2 - 1 - 3 - Interaction Dzyaloshinsky - Moriya (DM)

Comme nous l'avons dit, des termes d'interaction à 3 ions peuvent apparaître, soit dans des alliages avec couplage s.o sur les impuretés magnétiques (triangles de 3 Fe dans AuFe par exemple), soit dans des alliages du type CuMnAu ou CuMnPt, avec l'introduction d'impuretés non-magnétiques avec couplage spin-orbite (triangles Mn-Mn-Au ou Mn-Mn-Pt). Sans développer les calculs comme l'ont fait Levy et Fert [10] pour mesurer l'influence de telles interactions sur l'anisotropie magnétique observée sur les verres de spin, il est néanmoins possible, comme pour l'interaction RKKY et l'interaction pseudo-dipolaire, de dire que, par la présence de coefficients de couplage contenant non seulement les distances entre ions, mais la géométrie des triangles, l'interaction D.M. doit se manifester

dans les mesures de magnétostriction par la présence d'un terme anisotrope dont la dépendance en concentration d'impuretés magnétiques sera de nouveau en c^2. Bien que nous n'ayons pas énormément développé cette partie de notre travail, il est néanmoins possible de placer de grands espoirs dans la magnétostriction pour l'étude de l'interaction D.M., car c'est l'un des seuls effets qui puisse en être une manifestation directe.

2 - 2 - Application aux alliages étudiés dans ce travail

2 - 2 - 1 - Impuretés de transition dans le Palladium

Dans le cas des alliages Pd-Co et Pd-Fe que nous examinerons en détails dans le Chapitre 5, un fort couplage ferromagnétique aligne les moments et modifie considérablement l'allure des effets de magnétostriction, mais il est possible d'attribuer ces effets à des termes à un ion, comme nous l'avons déjà suggéré lors du paragraphe correspondant.

2 - 2 - 2 - Verres de spin

Nous avons donc cherché à déterminer quelles sont les interactions qui entrent en jeu dans la magnétostriction des verres de spin. Dans ce but, et après l'examen des caractéristiques des différentes interactions susceptibles de le faire, ce que nous avons décrit plus haut, nous avons cherché à réaliser une étude en concentration sur des alliages AuFe (avec s.o) et CuMn (sans s.o) : nous avons également observé un échantillon CuMnAu et un AgMn. Il est difficile d'en tirer une analyse quantitative, vue la faible intensité des effets observés dans ces alliages, mais il est néanmoins possible de tirer un certain nombre de conclusions qualitatives sans ambiguité.

3 - EFFETS DE BANDE

3 - 1 - Description

Dans les systèmes auxquels nous avons fait allusion jusqu'ici, de nombreux résultats expérimentaux avaient montré, avant le début de ce travail, que dans les effets magnétiques le rôle de la bande était infime. Pour ne citer qu'un exemple, il est clair que le déplacement du niveau de Fermi aura beaucoup plus d'effet sur un état lié virtuel que sur une bande dont la densité d'état varie peu au voisinage du niveau de Fermi.

Néanmoins, il existe des systèmes où ce sont, au contraire, les effets de bande qui sont à l'origine de la magnétostriction (ce sont même essentiellement des systèmes de ce type et non des systèmes à moments localisés qui ont été étudiés en magnétostriction pendant de nombreuses années). Le couplage, s'il est complexe à étudier théoriquement, est néanmoins facile à énoncer : la densité d'état étant fonction à la fois de l'aimantation du système et du volume de l'échantillon, il y aura réaction de l'un sur l'autre, et donc un effet de magnétostriction au fur et à mesure que l'on aimante l'échantillon : on imagine assez bien l'existence d'un effet de volume mais également, grâce au couplage spin-orbite, celle d'un effet de forme (on peut envisager par exemple une telle explication pour l'effet de forme du Palladium pur).

Une relation thermodynamique bien connue :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_{T,p} = -\left(\frac{\partial M}{\partial p}\right)_{T,H} \qquad (40)$$

permet de définir, quand on travaille sur des systèmes couverts par son champ d'application (état d'équilibre, homogénéité, etc...), une donnée expérimentale

accessible aussi bien par des mesures de magnétostriction que par des mesures de dépendance en pression de la susceptibilité ; nous l'utiliserons pour comparer ces dernières, quand elles existent, à nos résultats. Il faut bien-sûr remarquer que cette relation thermodynamique (40) est à priori universelle et ne dépend pas de la nature du couplage magnéto-élastique.

3 - 2 - Application aux systèmes étudiés dans ce travail

C'est par souci d'élargissement de notre champ d'étude du couplage magnéto-élastique que nous sommes sortis du cadre des alliages dilués pour mesurer la magnétostriction de quelques composés augmentés d'échange. Nous examinerons ces résultats qui constituent à la fois une information originale et une contribution à l'étude de la variation de la susceptibilité avec le volume dans ces composés très étudiés actuellement par différentes techniques.

CHAPITRE 2 : LA MAGNETOSTRICTION

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I - LES ECHANTILLONS

1 - 1 - Les monocristaux métaux nobles - terres rares

1 - 1 - 1 - Fabrication des monocristaux

1 - 1 - 2 - Orientation et découpage

1 - 1 - 3 - Recuits

1 - 2 - Les Polycristaux

1 - 2 - 1 - Fabrication des polycristaux métaux nobles - terres rares trempés rapidement

1 - 2 - 2 - Fabrication des alliages à base de Palladium et des verres de spin

1 - 3 - Caractéristiques des divers échantillons utilisés

2 - CONDITIONS EXPERIMENTALES

2 - 1 - Cryogénie et champ magnétique

2 - 2 - Cellule de mesure

2 - 3 - Chaine de mesure

3 - EXPLOITATION DES RESULTATS

3 - 1 - Résultats bruts

3 - 1 - 1 - Mesures en champ parallèle

3 - 1 - 2 - Mesures en champ perpendiculaire

3 - 2 - Séparation des termes de forme et de volume dans la magnétostriction

3 - 3 - Calculs machine

1 - LES ECHANTILLONS

1 - 1 - Les monocristaux métaux nobles - terres rares

1 - 1 - 1 - Fabrication des monocristaux

La limite de solubilité des terres rares dans l'or et plus encore dans l'argent est très faible, en moyenne autour de 1 %, de telle sorte que la fabrication de monocristaux de concentration de l'ordre de 0.5 % est très délicate. Ce travail n'aurait donc jamais pu être mené à bien sans la collaboration des spécialistes en la matière que sont le Professeur Chapelle et son collaborateur le Docteur Godart, du Laboratoire de Physique Cristalline d'Orsay. Leur grande expérience dans la fabrication de monocristaux, leur grande technicité et la précision de leur travail nous ont permis d'obtenir des échantillons de très grande qualité. En effet, notre technique expérimentale nécessite des échantillons de forme parallélépipédique de dimensions caractéristiques 4 mm x 4 mm x 4 mm. Pour obtenir 2 échantillons d'orientations différentes par cristal, il est donc nécessaire de fabriquer des monocristaux d'environ 1 cm x 1 cm x 1 cm, ce qui est loin d'être immédiat.

La méthode utilisée est la technique de Bridgeman. Les constituants sont scellés sous argon dans un tube en quartz de profil très pointu à sa base et le tout est placé dans un four à gradient thermique. Au début de la phase de

fabrication la température est supérieure à la température de fusion sur l'ensemble des constituants, de telle sorte que l'on obtient un mélange liquide, que l'on homogénéise le plus possible par agitation. Ensuite, on fait descendre très lentement le tube en quartz qui contient le mélange dans le four à gradient, de telle sorte que la pointe arrive la première à la température de solidification, puis petit à petit l'ensemble de l'échantillon qui se solidifie ainsi de façon très lente (environ 48 heures) à partir du germe créé le premier dans la pointe. A la fin de l'opération, on effectue une trempe rapide dans l'eau sans casser le tube de quartz, que l'on scie ensuite pour récupérer le monocristal.

Ce procédé nous a permis d'obtenir de très beaux monocristaux la plupart du temps. Il a été néanmoins nécessaire de renouveler l'opération dans quelques cas, le lingot obtenu lors du premier essai contenant 2 ou 3 cristaux, ce qui aurait rendu la suite des opérations très difficile.

1 - 1 - 2 - Orientation et découpage

Une fois obtenu un lingot bien monocristallin, il est nécessaire d'en repérer les directions cristallines. Nous réalisons pour cela de très classiques diagrammes de Laüe. Il est ensuite nécessaire de couper par électro-érosion les deux parallèlépipèdes qui nous permettent de réaliser l'ensemble des mesures de magnétostriction nécessaires pour obtenir le maximum d'information. Les deux échantillons doivent présenter des faces très parallèles, comme nous le verrons lors de la description de la cellule de mesure. Ils se présentent comme le montre la figure 3.

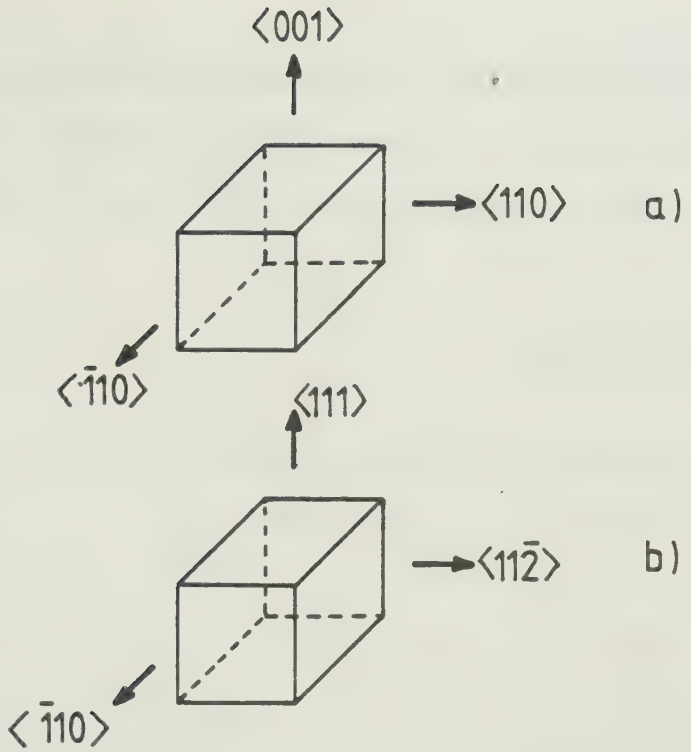


Figure 3 : Schéma de deux échantillons monocristallins fabriqués pour chaque alliage métal noble - terre rare
(a) échantillon "<001>"
(b) échantillon "<111>"

1 - 1 - 3 - Recuits

Nous avons observé au début de ce travail qu'après quelques dizaines de jours l'effet de magnétostriction présenté par un échantillon diminuait légèrement en module. Pour éliminer cette source d'erreur, le temps qui sépare la préparation d'un échantillon de la mesure étant très variable selon les échantillons, nous avons procédé systématiquement à un recuit avant chaque mesure. En effet, le résultat observé après recuit est, lui, rigoureusement identique à une mesure effectuée dans les mêmes conditions, même plusieurs mois avant.

Nous procédons de la façon suivante ; après une légère attaque chimique (acide nitrique chaud pour les alliages à base d'argent, eau régale chaude

par les alliages à base d'or), les échantillons sont scellés sous vide dans un tube de quartz, puis placés environ 12 heures à 800°C, et enfin trempés. Après une nouvelle attaque chimique, ils sont prêts pour les mesures.

1 - 2 - Les Polycristaux

1 - 2 - 1 - Fabrication des polycristaux métaux nobles - terres rares trempés rapidement

Comme nous l'avons évoqué au Chapitre 1, nous avons cherché à obtenir des échantillons contenant un grand nombre de lacunes afin de mesurer l'importance de celles-ci dans les effets de magnétostriction. Pour obtenir de tels échantillons, nous scellons sous vide les constituants dans un tube de quartz, puis nous portons le tout à une température nettement supérieure à la température de fusion, et enfin nous réalisons très rapidement une trempe à partir de cet état liquide. Cette technique "violente" de fabrication permet d'obtenir, comme nous le verrons plus loin, des échantillons qui présentent des effets très différents de ceux qui sont attendus à partir de mesures sur monocristaux, ce qui permet de penser qu'ils contiennent effectivement un très grand nombre de lacunes. Il faut encore confirmer directement la présence de ces lacunes, ce qui reste à vérifier par une mesure directe.

1 - 2 - 2 - Fabrication des alliages à base de Palladium et des verres de spins

Les autres échantillons polycristallins fabriqués par nos soins l'ont été de façon très classique, sous vide dans un four à induction. Après découpage pour obtenir deux faces parallèles, un recuit effectué dans les mêmes conditions que pour les monocristaux complète cette préparation.
Signalons ici que, pour les échantillons polycristallins, la forme parallélépipédique n'apporte rien et que nos échantillons ont alors la forme de petits cy-

lindres, avec deux faces coupées de façon très parallèle par électroérosion. La forme "classique" est celle de la figure 4.

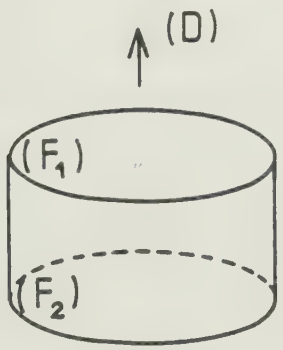


Figure 4 : Schéma d'un échantillon polycristallin. (F_1) et (F_2) sont deux faces // orthogonales à (D) qui est la direction de mesure

1 - 3 - Caractéristiques des divers échantillons utilisés

Quelques échantillons n'ont pas été fabriqués par nos soins, ni en collaboration avec le Laboratoire du Professeur Chapelle. C'es le cas du monocristal LaAgTb, fabriqué par le Dr. Hoënig à Francfort, ainsi que les composés Yttrium - Cobalt (Pr. Gratz à Vienne et Dr. Sarkissian à l'Imperial College de Londres) et $TiBe_2$ (Dr. Felner à Jerusalem).
Ces différentes collaborations ont grandement facilité notre travail.

Nous donnons ici un tableau de tous les échantillons dont nous avons mesuré la magnétostriction. Les concentrations ont été calculées à partir de la mesure de la résistivité résiduelle ou de l'aimantation.

Echantillon	Concentration (%)	Caractéristiques
Argent - Terres rares		
AgTb	0.46	mono
AgGd	0.32	mono
AgHo	0.39	mono
AgEr	0.24	mono
AgTm	0.54	mono
AgDy	0.33	mono
AgDy	0.33	poly trempé rapidement
Or - Terres rares		
AuYb	1.0	mono
AuTb	0.37	mono
AuTb	1.0	poly
Composé cubique - TR		
LaAg Tb	1.0	mono
Pd - Transition		
PdFe	1.7	poly
PdCo	1.2	poly
Verres de Spin		
CuMn	2.0	poly
CuMn	5.0	poly
CuMn	8.0	poly
CuMn	11.0	poly
AuFe	2.0	poly
AuFe	5.0	poly
AuFe	7.6	poly
AuFe	14.0	poly
$CuMn_xAu_y$	x = 5.0 ; y = 5.0	poly
AgMn	2.5	poly
Composés augmentés d'échange		
YCo_2		poly
Y_4Co_3		poly (*)
$TiBe_2$		poly

(*) Pour ce composé, nous avons mesuré un échantillon préparé à Londres et un autre préparé à Vienne.

TABLEAU I : Caractéristiques des échantillons étudiés dans ce travail

2 - CONDITIONS EXPERIMENTALES

2 - 1 - Cryogénie et Champ magnétique

Les expériences ont été réalisées dans deux cryostats : les mesures en parallèle, c'est-à-dire que le champ magnétique appliqué est parallèle à la direction de mesure de la magnétostriction, ont été réalisées dans un cryostat équipé d'une bobine supraconductrice pouvant produire un champ maximum de 70 kG ; sans avoir besoin de modifier le montage de l'échantillon sur la canne de mesure, nous pouvons ensuite effectuer les mesures en perpendiculaire (H perpendiculaire à la mesure) dans un second cryostat équipé d'une bobine (type Helmoltz) dont le champ maximum est 40 kG ; de plus, par rotation de la canne de mesure, il est possible de faire tourner le champ dans le plan perpendiculaire à la direction de mesure. Nous avons travaillé à des températures allant de 1.2 K à 25 K.

2 - 2 - Cellule de mesure

La cellule de mesure dans laquelle est placé l'échantillon est représentée sur la figure 5.

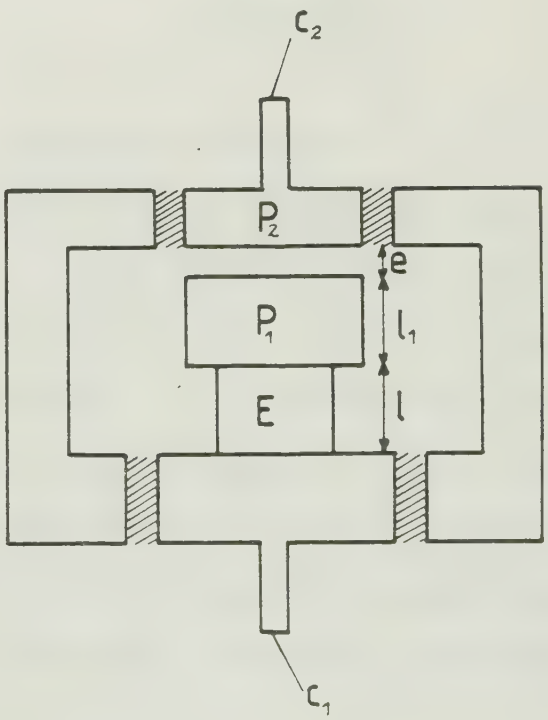


Figure 5 : Cellule de mesure (schéma de principe)
E : Echantillon
P_1 et P_2 : "plaques" du condensateur plan
C_1 et C_2 : cables coaxiaux (vers pont de capacité)

L'échantillon est collé sur un support d'une part, et à une plaque P_1 de longueur variable l_1 selon les échantillons, de telle sorte que l'épaisseur e du condensateur plan formé par P_1 et P_2 soit ajustée pour avoir une grande sensibilité (typiquement e ≃ 0.2 mm).

Quand la longueur l de l'échantillon varie de Δl, e varie de $\Delta e = - \Delta l$. L'ensemble de la cellule est réalisé en cuivre, afin d'éviter les effets parasites. Les zones hachurées symbolisent des isolants. Grâce aux cables coaxiaux C_1 et C_2 qui partent vers la chaine de mesure, nous mesurons donc les variations de la capacité formée par les deux plaques P_1 et P_2.

Grâce à l'expression bien connue : $C = \varepsilon_0 \frac{S}{l}$, où S est la surface d'une plaque, il vient : $\Delta C = - \frac{\varepsilon_0 S}{e^2} \Delta e$,

soit : $\Delta C = \varepsilon_0 S \Delta l \left(\frac{C}{\varepsilon_0 S}\right)^2$

ou : $\Delta l = \varepsilon_0 S \frac{\Delta C}{C^2}$

Nous obtenons donc la variation relative de longueur de l'échantillon par la formule très simple :

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{\varepsilon_0 S}{l} \frac{\Delta C}{C^2} \qquad (41)$$

Ce qui donne, typiquement, pour un échantillon de longueur l = 4 mm, une variation relative $\frac{\Delta l}{l} = 10^{-6}$, et une capacité au repos C ≃ 3pF, une valeur de ΔC de l'ordre de 10^{-4} pF. La sensibilité de la chaine de mesure étant de l'ordre de 10^{-6} pF pour ΔC, nous voyons que la sensibilité relative pour $\frac{\Delta l}{l}$ est de l'ordre de 10^{-8}. Il est clair, à la lumière de la relation (41), que le choix d'une grande capacité, c'est-à-dire le bon ajustage de la plaque P_1, conditionne la sensibilité de la mesure ; mais nous sommes alors confrontés à des problèmes d'usinage, les deux plaques P_1 et P_2 devant être rigoureusement parallèles. En pratique, nous n'avons jamais été limités au cours de ce travail

par des problèmes de sensibilité. Signalons enfin que le fait de travailler avec des épaisseurs e de l'ordre de 0.2 mm, alors que les plaques P_1 et P_2 présentent une surface circulaire de 8 mm de diamètre, nous permet de considérer comme négligeables les effets de bord.

L'ensemble du dispositif est placé dans une cellule sous vide (10^{-5} à 10^{-6} Torr) afin de ne pas être perturbés par la permittivité ε_r de l'Hélium, ni par ses variations en fonction de la température.

2 - 3 - Chaine de mesure

La figure 6 décrit le schéma de principe de la chaine de mesure ; celle-ci est particulièrement simple, les cables coaxiaux C_1 et C_2 aboutissant sur un pont de capacité qui produit un signal proportionnel à la différence entre la

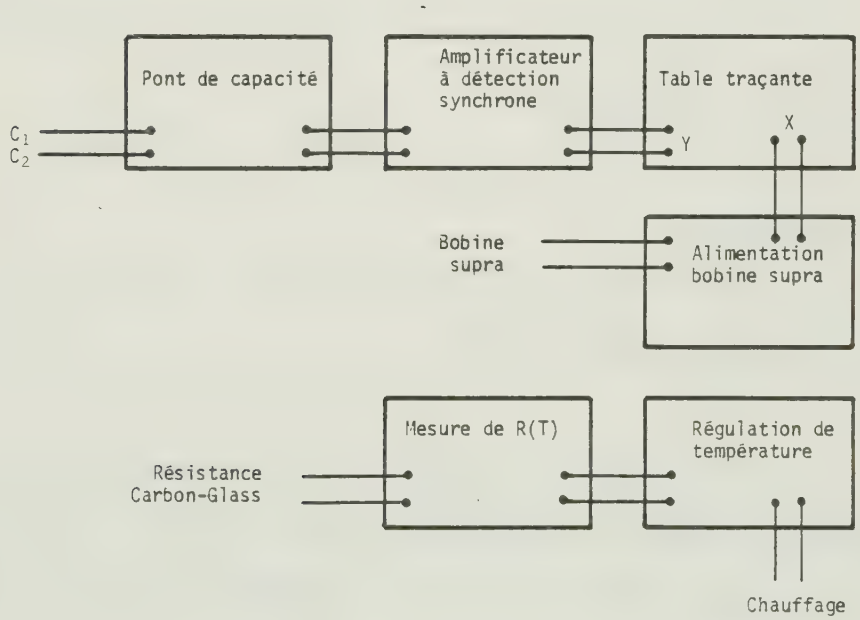


Figure 6 : Schéma de principe de la chaine de mesure de magnétostriction

capacité mesurée et une capacité variable ajustable sur le pont (de telle façon que le signal soit nul en champ nul, ce qui permet également de mesurer la capacité en champ nul). Ce signal est amplifié par un amplificateur à détection synchrone, puis envoyé sur une table traçante.

Enfin, la température est mesurée avec une résistance carbon-Glass de très faible magnétorésistance. Une régulation de température assure une stabilité thermique excellente, ce qui est indispensable car très souvent la dilatation thermique des échantillons est forte et pourrait empêcher toute mesure de magnétostriction si la température n'était pas correctement stabilisée.

A une température donnée, la table traçante délivre donc, à un coefficient multiplicatif près, directement le signal de magnétostriction $\frac{\Delta \ell}{\ell}$ fonction de H, puisque ΔC est injecté en Y et le courant I, qui produit H, en X.

3 - EXPLOITATION DES RESULTATS

3 - 1 - Résultats bruts

3 - 1 - 1 - Mesures en champ parallèle

Pour un échantillon donné, le résultat des mesures de magnétostriction avec H parallèle à la direction de mesure sera noté $(\frac{\Delta \ell}{\ell})_{\parallel}$. Cet effet contient en général une contribution de forme et une contribution de volume. Pour un polycristal cette notation ne comporte pas d'ambiguité. Pour un monocristal, au contraire, il est nécessaire de préciser quelle est la direction de mesure. Nous noterons $(\frac{\Delta \ell}{\ell})^{<001>}_{\parallel}$ l'effet parallèle mesuré selon l'axe <001> et $(\frac{\Delta \ell}{\ell})^{<111>}_{\parallel}$ l'effet parallèle mesuré selon <111>.

3 - 1 - 2 - Mesures en champ perpendiculaire

Pour un polycristal parfait, l'effet de magnétostriction ne doit pas dépendre de la position du champ dans le plan perpendiculaire à la direction de mesure ; nous le noterons $(\frac{\Delta \ell}{\ell})_{\perp}$.

Dans un monocristal, au contraire, l'orientation de $\vec{H}$ par rapport aux axes cristallins est importante et nous noterons, par exemple :

$(\frac{\Delta \ell}{\ell})_{\perp,<100>}^{<001>}$ mesure selon <001>,H selon <100>

$(\frac{\Delta \ell}{\ell})_{\perp,<11\bar{2}>}^{<111>}$ mesure selon <111>,H selon <11$\bar{2}$>

3 - 2 - Séparation des termes de forme et de volume dans la magnétostriction

Pour un polycristal, le terme isotrope de volume $\frac{\Delta V}{V}$ se déduit à partir des mesures en champ parallèle et en champ perpendiculaire :

$$\frac{\Delta V}{V} = (\frac{\Delta \ell}{\ell})_{||} + 2\,(\frac{\Delta \ell}{\ell})_{\perp} \qquad (42)$$

Le terme anisotrope,ou de forme, est obtenu par la relation :

$$(\frac{\Delta \ell}{\ell})^{::} = (\frac{\Delta \ell}{\ell})_{||} - \frac{1}{3}\frac{\Delta V}{V} \qquad (43)$$

Pour un monocristal, cette séparation des deux contributions n'est pas immédiate dans tous les cas.

Pour un échantillon "<001>" (où la mesure est effectuée suivant l'axe <001>), la présence d'axes quaternaires dans le plan perpendiculaire à <001> permet d'écrire :

$$\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{<001>} = \left(\frac{\Delta \ell}{\ell}\right)^{<001>}_{\parallel} + \left(\frac{\Delta \ell}{\ell}\right)^{<001>}_{\perp,<100>} + \left(\frac{\Delta \ell}{\ell}\right)^{<001>}_{\perp,<010>}$$

$$= \left(\frac{\Delta \ell}{\ell}\right)^{<001>}_{\parallel} + 2\left(\frac{\Delta \ell}{\ell}\right)^{<001>}_{\perp,<100>} \qquad (44)$$

Et d'en déduire :

$$\left[\left(\frac{\Delta \ell}{\ell}\right)^{<001>}_{\parallel}\right]^{*} = \left(\frac{\Delta \ell}{\ell}\right)^{<001>}_{\parallel} - \frac{1}{3}\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{<001>} \qquad (45)$$

Mais, pour un échantillon "<111>", l'absence d'axe ternaire perpendiculairement à l'axe <111> rend cette méthode inutilisable. Nous verrons lors du prochain chapitre que, lorsque nous avons eu besoin de connaître cet effet de volume <111>, nous avons pu l'estimer à partir de l'effet de volume <001> mesuré, et ceci avec une assez bonne précision, sans que cela ait beaucoup d'incidence sur la détermination de l'effet de forme <111>, vu la faible intensité de l'effet de volume par rapport à l'effet de forme dans les alliages métaux nobles - terres rares.

3 - 3 - Calculs machine

Pour comparer nos résultats aux expressions calculées dans le modèle à un ion (équations (29), (32), (37)), nous devons calculer des moyennes thermiques $\langle O_\ell^m \rangle$ de différents opérateurs de Stevens. Ceci a été réalisé sur micro-ordinateur à l'aide d'un programme général pour l'ensemble des terres rares en symétrie cubique : C_4, C_6 (champ cristallin), g_J (facteur de Landé), α_J, β_J, γ_J (facteurs de Stevens), H et T, sont injectés comme paramètres. Le programme calcule les éléments de matrice de H_{Zeeman} et H_{cef}, diagonalise $H_{Zeeman} + H_{cef}$, puis calcule les valeurs des différents O_ℓ^m sur chaque état propre, et enfin calcule les moyennes thermiques.

CHAPITRE 3 : ALLIAGES METAUX NOBLES - TERRES RARES

3 - A - ARGENT - TERRES RARES

3 - B - OR - TERRES RARES

3 - C - DISCUSSION

3 - A - ARGENT - TERRES RARES

1 - INTRODUCTION

2 - MESURES SELON L'AXE <001> DANS LES MONOCRISTAUX

2 - 1 - Le cas d'un ion S : AgGd

2 - 2 - La magnétostriction de Forme

2 - 2 - 1 - AgDy et AgEr

2 - 2 - 2 - AgTb et AgTm

2 - 2 - 3 - AgHo

2 - 3 - La magnétostriction de Volume

2 - 4 - Résultats sur les paramètres magnéto-cristallins

2 - 4 - 1 - Les coefficients de champ cristallin : C_4, C_6

2 - 4 - 2 - Les coefficients magnéto-élastiques de forme : V_2^3 et V_4^3

2 - 4 - 3 - Les coefficients magnéto-élastiques de volume : V_4^1 et V_6^1

2 - 5 - Anisotropie dans les mesures en champ perpendiculaire

3 - MESURES SELON L'AXE <111> DANS LES MONOCRISTAUX

3 - 1 - Estimation du terme de volume à partir du calcul et des résultats selon l'axe <001>

3 - 2 - La magnétostriction de forme

3 - 2 - 1 - AgDy et AgEr

3 - 2 - 2 - AgTb et AgTm

3 - 2 - 3 - AgHo

3 - 3 - Résultats sur les coefficients magnéto-élastiques de forme : V_2^5 et V_4^5

4 - COMPARAISON AVEC LES RESULTATS DE RPE

4 - 1 - Magnétostriction et RPE

4 - 2 - Résultats expérimentaux de RPE

4 - 3 - Analyse et discussion

5 - MESURES SUR LES POLYCRISTAUX TREMPES RAPIDEMENT

5 - 1 - Résultats expérimentaux

5 - 2 - Discussion

I - INTRODUCTION

De nombreux auteurs ont étudié, à l'aide de diverses techniques expérimentales [13,14,15], les effets de champ cristallin dans les alliages dilués Argent - Terres rares. Williams et Hirst [12] proposent des valeurs assez élevées de C_4 et C_6 pour la série des terres rares lourdes, typiquement $C_4 = -70$ K, $C_6 = 13$ K ; Kikkert et Niesen [2] ont proposé récemment, à partir de mesures d'effet Mössbauer sur AgDy, des valeurs nettement moins élevées, $C_4 = -13.5$ K et $C_6 = 5.7$ K ; une telle dispersion peut être surprenante à priori, mais est essentiellement due au fait qu'un certain nombre de techniques, notamment la résonnance paramagnétique électronique, ne sont sensibles qu'à la nature du niveau fondamental, à celle du premier niveau excité, et à leur séparation en énergie. Or, en général, une large gamme de paramètres C_4, C_6 sont en accord avec ces trois données. La magnétostriction est, en fonction de la nature des états de plus basse énergie, sensible ou non aux autres états ; il n'est donc pas possible à priori, pour chaque terre rare, de lever l'indétermination sur la valeur de ces paramètres ; néanmoins, il est raisonnable de penser que C_4 , C_6 ne puissent pas varier dans de grandes proportions d'une terre rare à l'autre ; d'autre part, il nous est impossible de trouver un quelconque accord entre nos expériences et un calcul basé sur les valeurs de Williams et Hirst pour certaines terres rares, notamment le Terbium ; nous avons donc basé notre analyse sur des valeurs proches de celles de Kikkert et Niesen pour l'ensemble de la série.

Un certain nombre de techniques permettent également d'étudier les coefficients de couplage magnéto-élastiques V_i^j. Pour les alliages dilués argent-terres rares, nous disposons d'un certain nombre d'estimations à partir de mesures de RPE sous contrainte [16,17,18] mais nous verrons, comme nous l'avons déjà annoncé, que la technique expérimentale utilisée dans ces expériences ne permet d'obtenir qu'une indication sur le signe et la limite inférieure du module de ces coefficients V_i^j ; nous montrerons au cours de ce chapitre que nos valeurs de V_i^j sont effectivement dans les limites proposées par ces résultats de RPE.

La magnétostriction et la résonnance sous contrainte ne sont pas les seules techniques qui permettent de donner des informations sur les coefficients de couplage V_i^j. Citons également la dépendance en pression de la susceptibilité pour les termes de volume (voir Chapitres 6 et 7), les mesures de vitesse du son, utilisées par Lüthi sur divers composés de terres rares [21], mais qui ne donnent que $(V_2^3)^2$, et donc une indétermination intrinsèque sur le signe du coefficient ; ces différentes techniques n'ont pas été utilisées sur les alliages dilués de terres rares, et nous ne nous référerons donc qu'aux mesures de RPE, ainsi qu'aux prévisions d'un modèle de charges ponctuelles dont le calcul complet, sans intérêt considérable, est détaillé dans l'appendice B ; signalons d'ores et déjà que ces deux références sont contradictoires entre elles ; le modèle de charges ponctuelles prévoit en effet la relation très simple $V_2^3 = \frac{3}{2} V_2^5$, alors que les résultats de RPE [16,17,18] donnent V_2^3 et V_2^5 de signes opposés, ce qui devrait donner, pour la magnétostriction, et dans l'hypothèse où l'ordre 2 est dominant dans les équations (29) et (32), des effets de même signe pour le terme de forme selon <001> ou <111>, ce qui va être confirmé par l'expérience.

2 - MESURES SELON L'AXE <001> DANS LES MONOCRISTAUX

Les résultats sont présentés pour c = 0.5 % afin de mieux permettre les comparaisons.

2 - 1 - Le cas d'un ion S : AgGd

Avant toute analyse dans la série des terres rares non-S, il est indispensable d'examiner la magnétostriction d'un ion S. En effet, si l'on se restreint aux électrons f, l'absence de moment orbital doit entraîner un effet de forme rigoureusement nul. La figure 7 montre que cela n'est pas exactement le cas ; en effet, si $(\frac{\Delta \ell}{\ell})_{\parallel}$ est non nul comme nous le voyons, $(\frac{\Delta \ell}{\ell})_{\perp}$ est rigoureusement nul quelle que soit la direction du champ dans le plan perpendiculaire, à la précision de nos mesures près ; ceci montre qu'il existe à la fois un terme de volume ($\frac{\Delta V}{V} = (\frac{\Delta \ell}{\ell})_{\parallel}$) et un terme de forme ($(\frac{\Delta \ell}{\ell})^{*} = \frac{2}{3} (\frac{\Delta \ell}{\ell})_{\parallel}$).

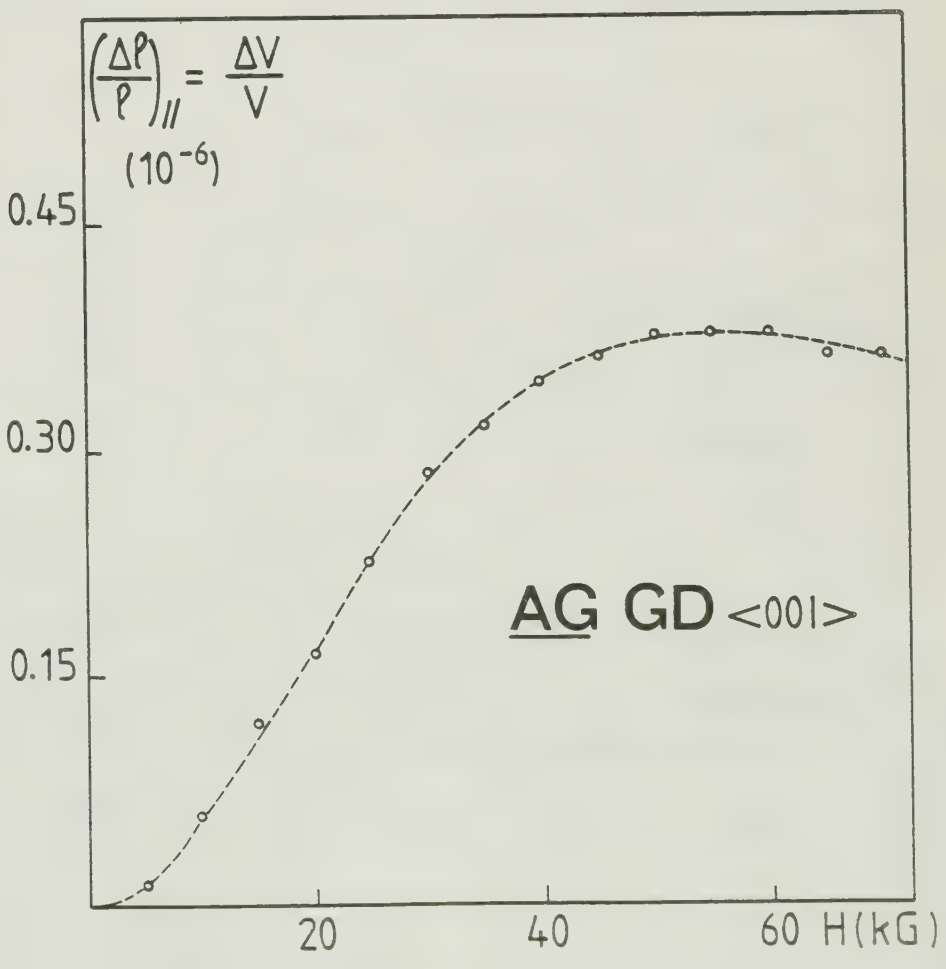


Figure 7 : Magnétostriction parallèle de AgGd <001>, c = 0.5 %, T = 4.2 K

Notons néanmoins que le terme de forme pour AgGd est nettement inférieur à celui que nous observons avec les ions non-S (voir figures 9-10-12-13-15), où il atteint jusqu'à 15.10^{-6}. Nous retrouvons le même problème que lors des mesures de transport sur les polycristaux métaux nobles - terres rares[14]. Comme dans l'analyse de la magnétorésistance de AgGd et AuGd [22], nous pensons que l'effet de magnétostriction observé dans AgGd est dû essentiellement au couplage spin-orbite des états 5d ; de récents résultats de résonnance sur Gd dans une matrice cubique [23] ont également montré que le champ cristallin sur Gd n'était pas nul. En tout état de cause, l'effet de magnétostriction dans AgGd est nettement plus petit que celui que nous observons avec les ions non-S, ce qui valide l'interprétation de ceux-ci dans le modèle décrit au chapitre précédent où ce sont les électrons f qui sont à l'origine du couplage.

2 - 2 - La magnétostriction de Forme

Nous noterons, par simplification, $\frac{\Delta \ell}{\ell}^{*} = \left[\left(\frac{\Delta \ell}{\ell}\right)_{\parallel}^{<001>}\right]^{*}$ et $\frac{\Delta V}{V} = \left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{<001>}$.

2 - 2 - 1 - AgDy et AgEr

Dy et Er sont des ions où $J = \frac{15}{2}$; leurs états de champ cristallin sont représentés sur la figure 8, où x est défini par l'équation (3), et où il y a lieu, pour obtenir la valeur exacte des énergies en K, de multiplier les unités arbitraires données sur la figure par le paramètre w également défini en (3).

De précédents travaux [15] ont suggéré, pour les deux alliages, un état fondamental doublet Γ_7 et un premier état excité quadruplet $\Gamma_8^{(1)}$, séparés d'environ 11.5 K pour AgDy et 30 K pour AgEr ; les auteurs proposent des paramètres de champ cristallin $C_4 = -65$ K, $C_6 = 14{,}3$ K ou $w = 0{,}44$ K, $x = 0{,}53$ pour AgDy et $C_4 = -55$ K, $C_6 = 10{,}5$ K ou $w = 0{,}45$ K, $x = -0{,}33$ pour AgEr ; ces para-

mètres sont proches de ceux de Williams et Hirst[12]. Les paramètres suggérés par Kikkert et Niesen [2] sont nettement différents mais donnent, pour les états de

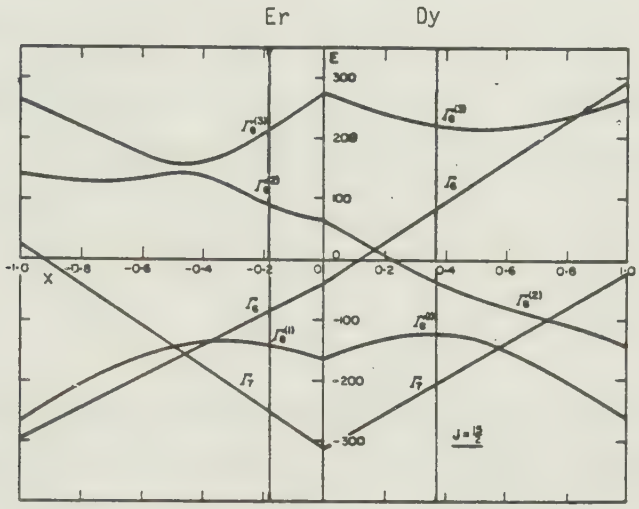


Figure 8 : Diagramme des états propres de champ cristallin d'après ref (4) pour les ions $J = \frac{15}{2}$

plus basse énergie et leur séparation, des résultats pratiquement identiques ; ils ne sont donc pas en contradiction avec les travaux mentionnés plus haut [15] qui, utilisant la résonnance paramagnétique électronique, sont surtout sensibles aux premiers niveaux. Cela étant, l'ensemble du schéma de niveaux est peu affecté par le passage d'un choix de paramètres à l'autre et il est possible d'obtenir dans les deux cas un bon accord avec nos données expérimentales. Ce n'est donc pas les cas du Dy ou de l'Er qui nous ont permis de faire un choix, mais le fait qu'il était pratiquement impossible d'obtenir un accord le long de la série entre les valeurs des coefficient V_i^j avec des valeurs $C_4 \simeq -60$ K, $C_6 \simeq 12$ K, et qu'il n'est pas physique d'envisager que les V_i^j puissent varier notablement le long de la série. Nous analyserons donc nos résultats avec les valeurs $C_4 = -18$ K, $C_6 = 7.6$ K, proches de celles de Kikkert et Niesen [2], et qui donnent des schémas de champ cristallin $w = 0.17$ K, $x = 0{,}37$ pour AgDy et $w = 0.27$, $x = -0{,}18$ pour AgEr, représentés sur la figure 8.

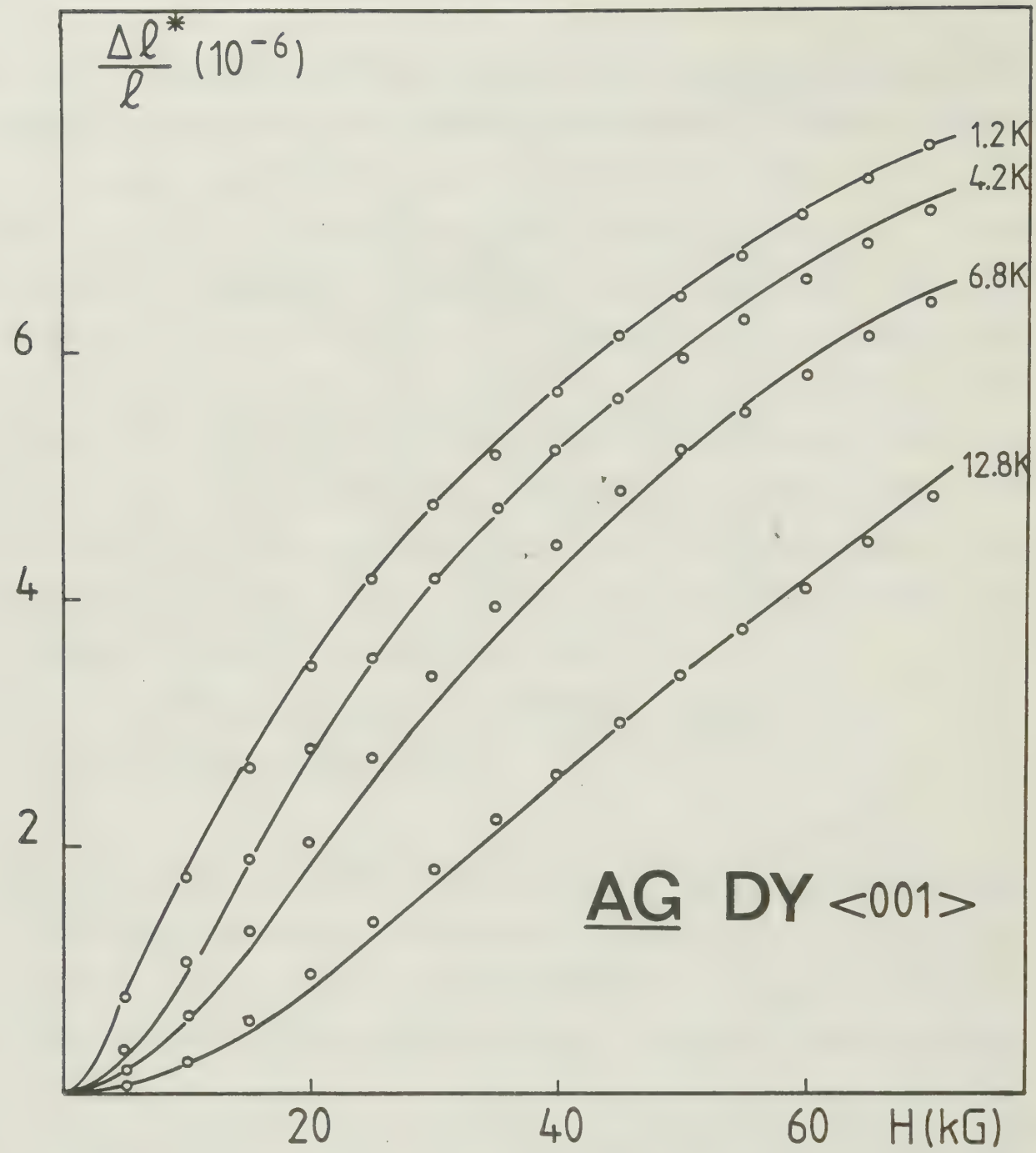


Figure 9 : Magnétostriction de Forme de AgDy <001>, c = 0.5 %
o points expérimentaux
— courbes calculées : C_4 = - 18 K, C_6 = 7.6 K
V_2^3 = 440 K, V_4^3 = - 330 K

Les différentes analyses des effets de magnétostriction observés dans les terres rares concentrées ou dans des composés intermétalliques sont basées sur le fait que le terme d'ordre 2 (quadrupolaire) est dominant ; si nous essayons dans un premier temps d'analyser qualitativement nos résultats dans cette hypothèse,

l'équation (29) devient :

$$\frac{\Delta \ell}{\ell}^{*} = \frac{-c}{C_{11} - C_{12}} \quad \frac{\alpha_J}{2} \; V_2^3 \; \langle 3J_{001}^2 - J(J+1) \rangle \qquad (46)$$

La figure 9 montre pour AgDy ($\alpha_J < 0$) une dépendance à bas champ en H^2 caractéristique de la variation de la polarisation quadrupolaire $\langle 3J_{001}^2 - J(J+1) \rangle$ pour un doublet fondamental Γ_7; par ailleurs, il n'y a pas de saturation à haut champ.

Comme la polarisation quadrupolaire est toujours positive dans la direction du champ appliqué on s'attend, si V_2^3 varie peu d'une terre rare à l'autre, à un changement de signe de l'effet de forme selon <001> quand α_J change de signe. C'est effectivement le cas comme le montre la figure 10 pour AgEr ($\alpha_J > 0$).

Nous observons pour AgEr la même dépendance à bas champ caractéristique du doublet Γ_7. Par contre, pour des champs supérieurs à 60 kG, la dépendance en température s'est inversée et l'effet croît jusqu'à 15 K environ. En effet, si l'on observe le schéma de niveaux dans un champ appliqué de 60 à 70 kG, on voit qu'il existe, très près du niveau fondamental et séparé de celui-ci par quelques K seulement, un niveau dont la polarisation quadrupolaire est nettement plus grande que celle du niveau fondamental ; ainsi, quand la température croît et que ce niveau commence à être peuplé, la magnétostriction augmente.

Si l'équation (46) permet de tirer un certain nombre de conclusions qualitatives comme le changement de signe de l'effet avec le facteur de Stevens α_J et l'accord entre l'allure des courbes observées et ce que l'on peut attendre à partir de la nature des états de champ cristallin, il est impossible de trouver un bon accord, notamment dans le cas de AgEr ; l'introduction d'un terme d'ordre 4 est alors indispensable ; nous avons donc cherché le meilleur accord entre les données expérimentales et les courbes calculées à partir de l'équation (29) ; l'examen

attentif des variations en champ et température des moyennes $\langle O_2^0 \rangle$ et $\langle O_4^0 - 7\, O_4^4 \rangle$ permet de déterminer le poids relatif de ces deux contributions, et ceci d'autant plus finement que ces variations sont différentes ; un autre critère de finesse de l'analyse réside dans le fait que les deux contributions sont parfois dans le même sens, et parfois dans des sens opposés. En général, nous donnerons pour V_2^3 et V_4^3 une large gamme de valeurs possibles, les deux étant bien évidemment corrélées.

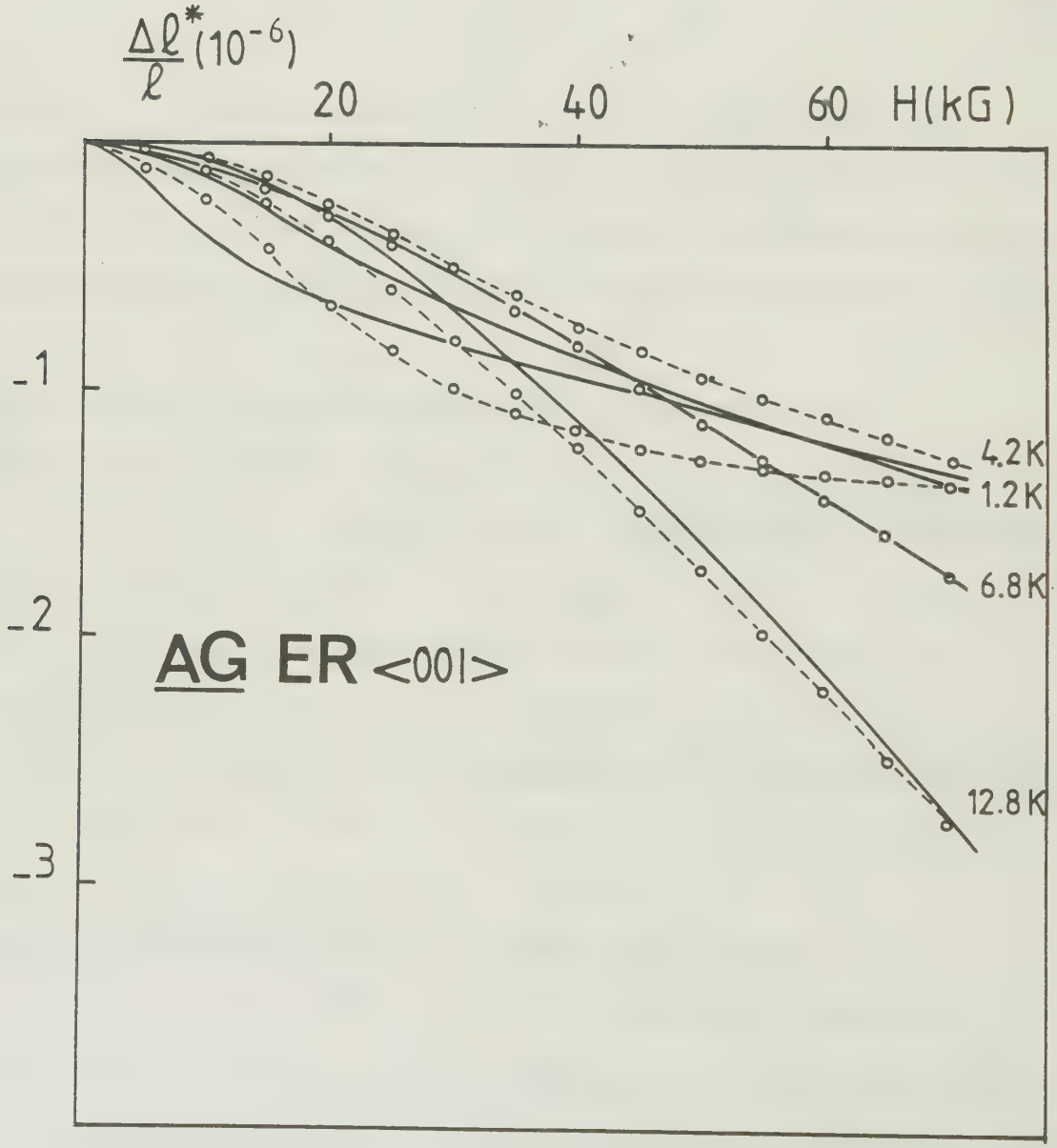


Figure 10 : Magnétostriction de Forme de AgEr <001>, c = 0.5 %
-o- Points expérimentaux
—— courbes calculées : $C_4 = -18$ K, $C_6 = 7.6$ K
$V_2^3 = 800$ K, $V_4^3 = -650$ K

Ainsi, pour AgDy, on obtient un bon accord pour $V_2^3 = 440 \pm 40$ K et $V_4^3 = -330 \mp 130$ K, l'incertitude sur le coefficient d'ordre 4 étant toujours plus grande que sur le terme d'ordre 2, ce qui est compensé par le fait qu'il intervient dans l'effet total avec un coefficient nettement plus petit. Pour AgEr, un bon accord est obtenu pour $V_2^3 = 800 \pm 360$ K et $V_4^3 = -800 \mp 500$ K. Nous reviendrons sur l'analyse de ces coefficients dans la suite de ce chapitre, par comparaison des résultats sur l'ensemble de la série.

2 - 2 - 2 - AgTb et AgTm

J = 6 pour ces deux ions, dont le schéma de niveaux de champ cristallin est donné à la figure 11, sur laquelle il faut remarquer que les états de plus basse énergie sont ceux du haut du diagramme car w est négatif dans les deux cas.

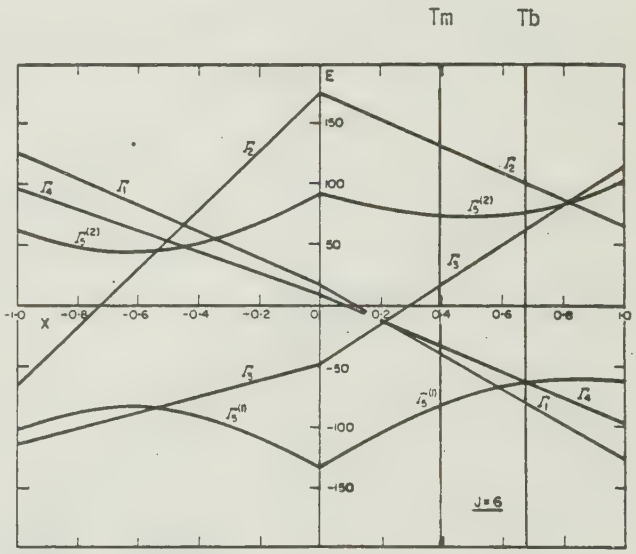


Figure 11 : Diagramme des états propres de champ cristallin d'après ref (4) pour les ions J = 6

D'après les mesures de susceptibilité [12], interprétées avec des coefficients de champ cristallin assez élevés $C_4 = -70$ K, $C_6 = 13$ K, on attend pour AgTm un état fondamental singulet bien isolé d'environ 23 K du premier état excité ; pour AgTb au contraire, la situation est plus compliquée car on est proche d'un point de dégénérescence avec croisement de 3 niveaux. Utilisant des

valeurs proches de celles de Kikkert et Niesen [2], on obtient dans les deux cas un état fondamental singulet Γ_2. Pour AgTm, des valeurs très légèrement différentes des autres terres rares $C_4 = -18$ K, $C_6 = 6.5$ K nous ont conduit aux meilleurs accords avec l'expérience. Elles correspondent à $w = -0.45$ K, $x = 0.39$ K et le premier état excité est à environ 26 K du fondamental. Quant à AgTb, pour $C_4 = -18$ K, et $C_6 = 7.6$ K, nous avons $w = -0.20$ K, $x = 0.67$ et la séparation n'est plus que de 5 K, bien que l'ordre des premiers niveaux soit identique ; néanmoins, il est intuitif qu'un champ appliqué a beaucoup plus de chances de perturber ces niveaux quand les états sont rapprochés. Ces deux effets présentent donc des comportements tout à fait différents.

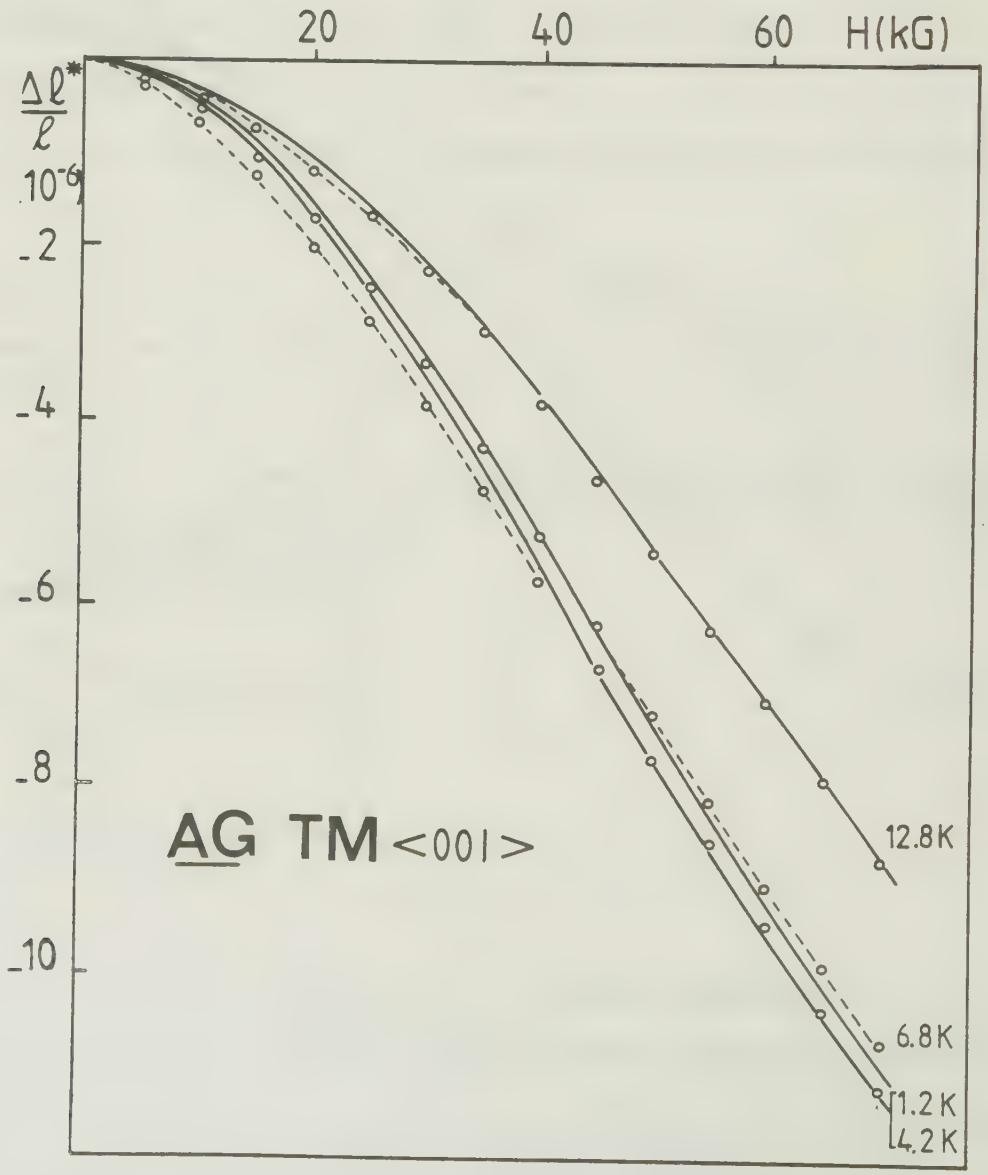


Figure 12 : Magnétostriction de Forme de AgTm <001>, c = 0.5 %
-o- points expérimentaux
—— courbes calculées : $C_4 = -18$ K, $C_6 = 6.5$ K
$V_2^3 = 400$ K, $V_4^3 = -370$ K

Pour AgTm, la dépendance en température est très faible jusqu'à 7 K environ, comme il est tout à fait possible de le prévoir pour un singulet bien isolé ; un très bon accord est obtenu avec les calculs pour une isolation de 26 K qui est en excellent accord avec les estimations des différents auteurs [12,25]. Les paramètres magnéto-élastiques qui donnent le meilleur accord (excellent à haute température comme le montre la figure 10) sont $V_2^3 = 400 \pm 100$ K et $V_4^3 = -370 \pm 300$ K. Ici également, la contribution de l'ordre 2 est prépondérante et la dépendance de l'effet en fonction de α_J est évidente à la comparaison des résultats pour AgTm ($\alpha_J > 0$, figure 12) et AgTb ($\alpha_J < 0$, figure 13).

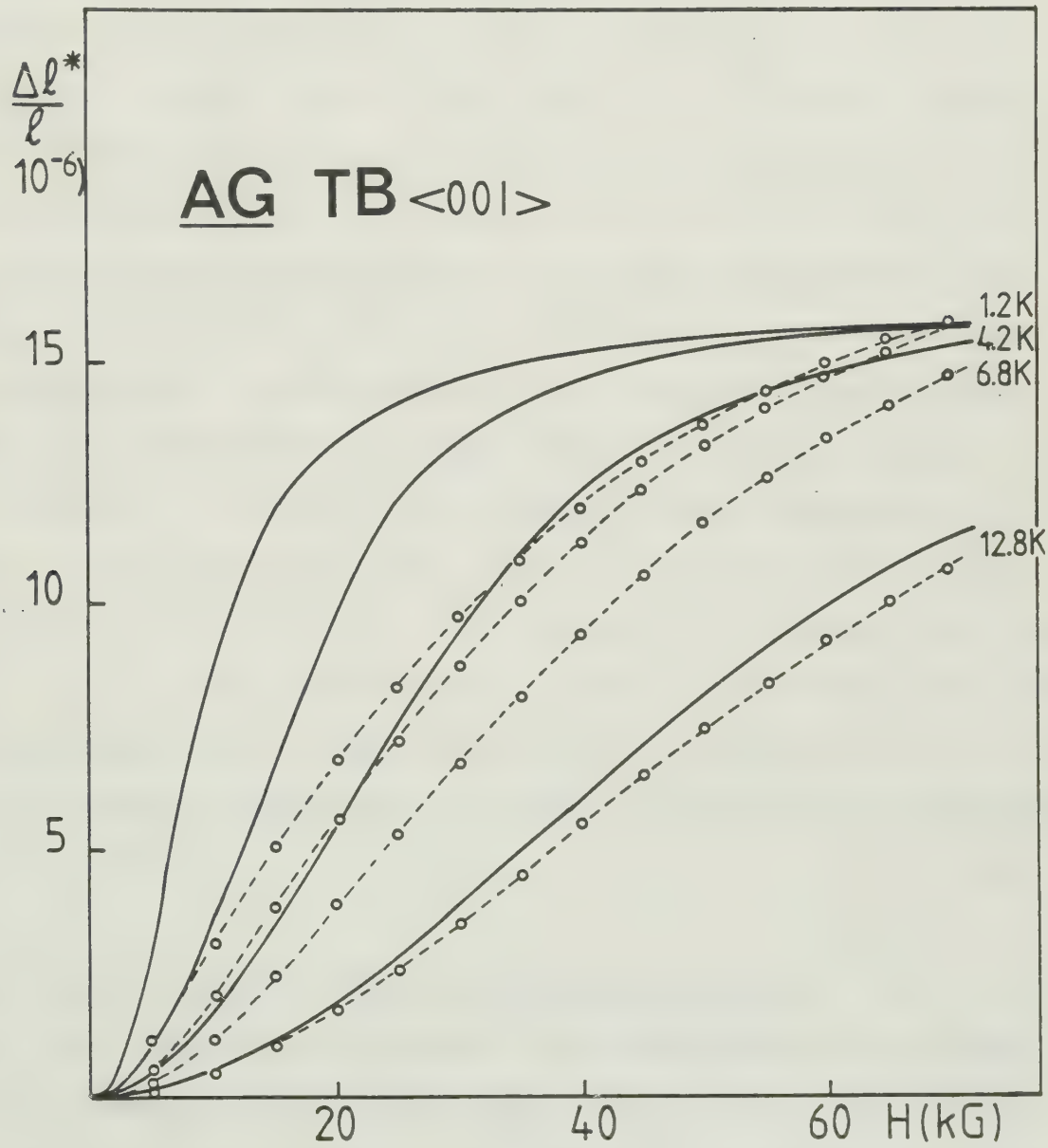


Figure 13 : Magnétostriction de Forme de AgTb <001>, c = 0.5 %
-o- points expérimentaux
—— courbes calculées : $C_4 = -18$ K, $C_6 = 7.6$ K
$V_2^3 = 440$ K, $V_4^3 = -520$ K

Dans le cas de AgTb, la figure 13 montre clairement un comportement nettement différent. Comme pour AgTm, l'effet est de grande amplitude, mais sa dépendance en température est nettement plus importante et les courbes expérimentales présentent un début de tendance à la saturation, alors que ceci n'existait pas du tout pour AgTm. Les courbes calculées présentent un franc désaccord, d'autant plus grand que la température est basse ; on attend une rapide saturation sous l'application d'un champ selon l'axe <001>, l'état fondamental devenant rapidement un état presque pur $|J_z = 6\rangle$; un très petit champ suffit alors pour saturer la polarisation quadrupolaire $\langle O_2^0 \rangle$. Nous pensons que les déviations sont dues aux interactions entre ions de Tb, de nature électrostatique ou magnétique, telles que nous les avons décrites au Chapitre 1, l'une comme l'autre pouvant "bloquer" les moments et les forcer à tendre moins vite vers des états $|J_z \simeq 6\rangle$. Cette explication est renforcée par le fait qu'il est possible de trouver un excellent accord pour les mesures à haute température (T = 12.8 K) ; en effet, l'influence des interactions doit fortement baisser quand la température croît. De plus, nous trouvons des paramètres de couplage magnéto-élastiques tout à fait cohérents avec ceux des autres terres rares et l'accord à haut champ et à haute température est excellent. Ces paramètres sont $V_2^3 = 440 \pm 40$ K et $V_4^3 = -520 \mp 200$ K.

2 - 2 - 3 - AgHo

Cet ion, pour lequel J = 8, présente un état fondamental très dégénéré, constitué d'un doublet $\Gamma_3^{(2)}$ et d'un triplet $\Gamma_4^{(2)}$, comme le montre la figure 14 (ici encore, w < 0).

Cette situation est en aussi bon accord avec des paramètres de champ cristallin élevés déduits des résultats de la référence (15) qu'avec ceux que nous avons utilisés, déduits de la référence (2), bien qu'avec ces derniers le splitting total soit plus petit ; ces paramètres $C_4 = -18$ K, $C_6 = 7.6$ K

donnent w = - 1.20 K, x = - 0.21.

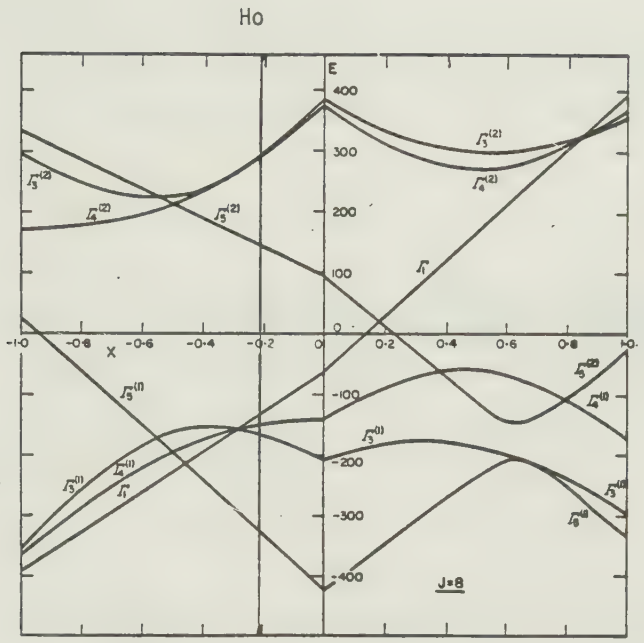


Figure 14 : Diagramme des états propres de champ cristallin d'après ref (4) pour les ions J = 8

Le comportement de la magnétostriction (Figure 15) présente une forte dépendance en température caractéristique d'un état fondamental très dégénéré. L'effet à basse température présente un début de saturation, mais celle-ci ne peut être qu'intermédiaire, l'état fondamental étant très différent d'un état pur $|J_z \simeq 8\rangle$; une saturation "vraie" ne pourrait être obtenue qu'avec des champs appliqués nettement plus élevés que 70 kG ; en effet, les effets sont dans ce cas dûs au mélange d'états excités dans le fondamental et le splitting total est grand (plus de 100 K).

Un bon accord avec les calculs est obtenu pour $V_2^3 = 440 \pm 200$ K et $V_4^3 = - 1600 \pm 500$ K. Cette valeur de V_4^3 est sensiblement plus importante que pour les autres terres rares, mais la contribution de l'ordre 2 est encore majoritaire ; à ce titre, le signe de l'effet est, ici comme ailleurs, cohérent

avec celui du facteur de Stevens (α_J < 0 pour Ho).

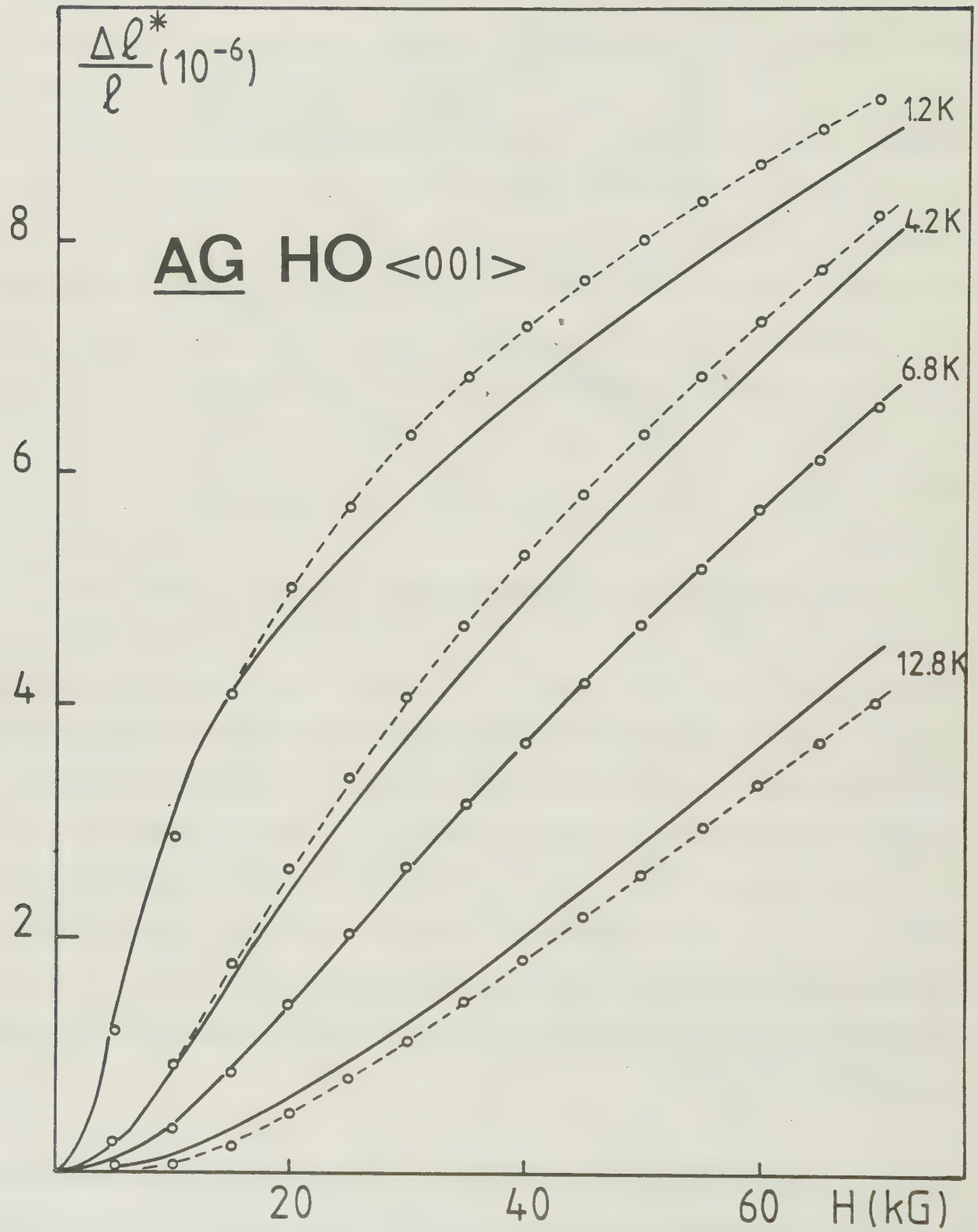


Figure 15 : Magnétostriction de Forme AgHo <001>, c = 0.5 %
-o- points expérimentaux
—— courbes calculées : C_4^3 = - 18 K, C_6^3 = 7.6 K
V_2 = 440 K, V_4 = - 1600 K

2 - 3 - La magnétostriction de volume

L'examen du terme de Volume quand le champ appliqué l'est selon l'axe <001> donne, pour l'ensemble de la série, les résultats suivants :

- Le terme de Volume est plus d'un ordre de grandeur plus petit que le terme de forme. Par exemple, comme le montre la figure 16, on a, pour AgTm, environ 0.2 10^{-6} pour $\frac{1}{3}\ \frac{\Delta V}{V}$ à 1.2 K et 40 kG alors que $(\frac{\Delta \ell}{\ell})$ vaut environ - 6.10^{-6} (Figure 12)

- Il est toujours de signe positif, quel que soit l'ion considéré. Cela peut être déduit des résultats expérimentaux sans la moindre ambiguité, bien que, d'après la relation (42), $\frac{\Delta V}{V}$ est un terme de module faible obtenu par addition de deux données expérimentales de signe opposé et de module nettement plus important.

- La variation avec la température est toujours du même type que celle de AgTm (figure 16), c'est-à-dire que l'effet décroît quand la température augmente.

- L'allure des courbes, similaire à celle de AgTm, est grossièrement en H^2, tout du moins jusqu'à 40 kG, puisque nous sommes limités par cette valeur pour les mesures en champ perpendiculaire.

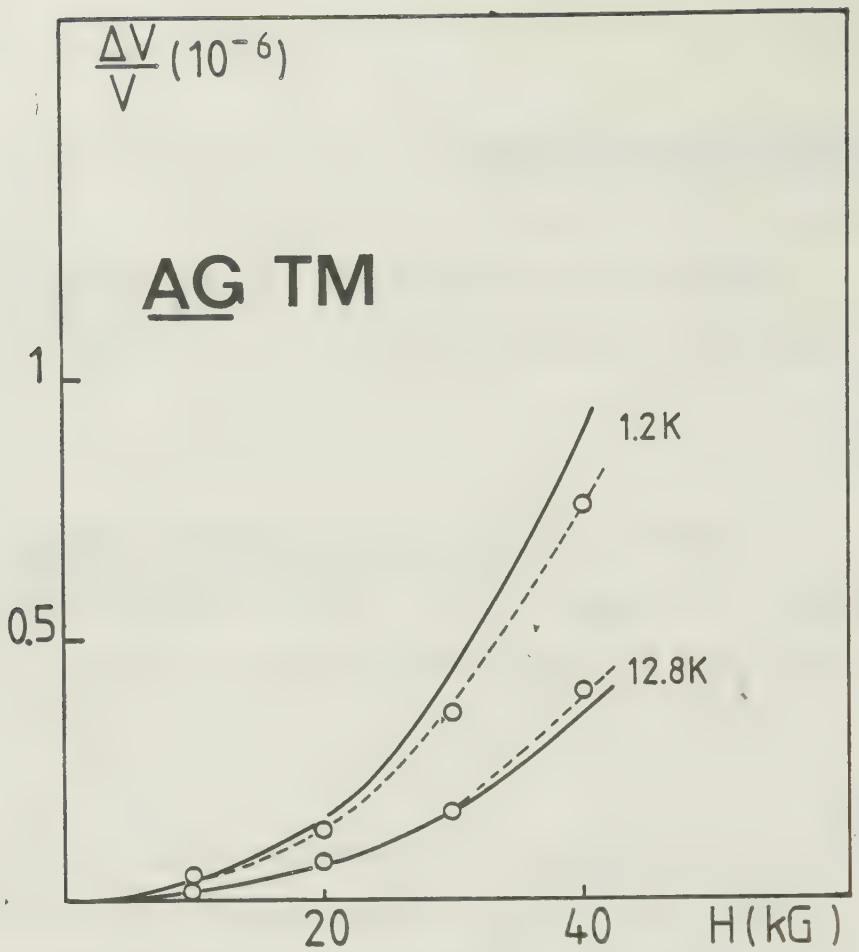


Figure 16 : Magnétostriction de Volume de AgTm, c = 0.5 %, $\vec{H}$ // <001>
-o- points expérimentaux
—— courbes calculées : C_4 = - 18 K, C_6 = 6.5 K
V_4^1 = - 18500 K, V_6^1 = - 2600 K

Il est possible de faire, comme pour l'effet de forme, une détermination expérimentale des coefficients de couplage V_4^1 et V_6^1 à l'aide de l'équation (37), en comparant les résultats expérimentaux et les calculs des moyennes des opérateurs. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 3, au paragraphe suivant.

Signalons enfin que c'est à partir de la détermination de V_4^1 et V_6^1 entre 0 et 40 kG que nous avons pu calculer l'effet de volume entre 40 kG et 70 kG, afin d'obtenir l'effet de forme à partir de l'égalité (43).

2 - 4 - Résultats sur les paramètres magnéto-cristallins

2 - 4 - 1 - Les coefficients de champ cristallin : C_4, C_6

Nous avons vu au début de ce chapitre qu'il y avait un certain nombre de données contradictoires sur la valeur de ces coefficients dans la série AgTR. Nous avons opté sans ambiguité pour des valeurs proches de celles de Kikkert et Niesen [2] non seulement parce que les accords entre les mesures et les courbes calculées sont meilleurs, mais surtout parce qu'ils permettent d'obtenir des valeurs de paramètres magnéto-élastiques V_2^3, V_4^3, V_4^1, V_6^1 peu variables le long de la série. A titre d'exemple, un calcul utilisant des valeurs de C_4 et C_6 nettement plus importantes et proches de celles de Williams et Hirst[12] entraine une augmentation par un facteur 2 pour Ho alors qu'il ne modifie pratiquement pas les valeurs pour Er ou Dy. Une preuve encore plus nette est donnée par les coefficients V_2^5 et V_4^5 (mesures selon <111>) qui seraient multipliées par 10 environ pour Tb et resteraient inchangés pour d'autres ions. Or, s'il est concevable qu'il y ait de petits écarts entre tous ces paramètres le long de la série, un facteur aussi élevé serait un résultat très peu physique.

Rappelons donc que nous avons obtenu les meilleurs accords pour $C_4 = -18$ K, $C_6 = 7.6$ K (sauf pour AgTm où $C_6 = 6.5$ K).

2 - 4 - 2 - Les coefficients magnéto-élastiques de forme : V_2^3 et V_4^3

Regroupons les résultats de la détermination des coefficients qui donnent le meilleur accord :

TR	V_2^3(K)	V_4^3(K)
Tb	440 ± 40	- 520 $\bar{+}$ 200
Dy	440 ± 40	- 330 $\bar{+}$ 130
Ho	440 ± 200	-1600 ± 500
Er	800 ± 360	- 800 $\bar{+}$ 500
Tm	400 ± 100	- 370 ± 300

Tableau 2 : Coefficients magnéto-élastiques de Forme V_2^3 et V_4^3(mesures selon <001>) déterminés à partir des résultats expérimentaux. Rappelons que V_2^3 et V_4^3 sont corrélés, dans le sens indiqué par les signes (± ou $\bar{+}$).

Nous observons une grande cohérence le long de la série, excepté pour Er dont le domaine de variation est décalé vers de grandes valeurs de V_2^3, et plus nettement pour Ho où celui de V_4^3 est franchement trop élevé en module. Nous n'avons pas d'explication précise à ceci, mais différentes raisons peuvent en être à l'origine : erreur de la détermination de la concentration de l'échantillon étudié, influence d'interactions éventuelles sur l'intensité et non sur l'allure de l'effet, etc... Néanmoins il apparait, à la comparaison des différents résultats du tableau 2 que l'on peut regrouper ces résultats, pour l'ensemble des alliages AgTR étudiés ici, dans les domaines :

$$V_2^3 = 460 \pm 40 \text{ K}$$

et

$$V_4^3 = -420 \pm 100 \text{ K}$$

ce qui constitue, malgré l'importance apparente de l'incertitude, une détermination très précise de ces paramètres, et notamment de l'ordre 4 (V_4^3) qui est en général négligé par les différents auteurs, notamment dans les mesures de RPE dont nous reparlerons plus loin.

Remarquons que, malgré la quasi-égalité des modules de V_2^3 et V_4^3, la contribution à la magnétostriction de l'ordre 4 est environ 1/10 de celle de l'ordre 2, à cause des préfacteurs dans l'équation (29), ce qui valide à posteriori l'analyse qualitative avec ordre 2 dominant.

2 - 4 - 3 - Les coefficients magnéto-élastiques de Volume : V_4^1 et V_6^1

Le tableau 3 donne les résultats pour les coefficients de Volume. On peut remarquer que l'imprécision y est nettement plus grande que pour les coefficients de forme. En effet, deux sources d'erreur se conjuguent : non seulement le terme de volume est obtenu à partir de deux mesures différentes (voir égalité (42)) dont les incertitudes s'ajoutent, mais encore, répétons-le, c'est un effet petit par rapport à ces deux mesures de signes opposés qui se compensent : l'incertitude relative est donc très importante.

TR	V_4^1 (K)	V_6^1 (K)
Tb	+ 800 ± 500	- 7000 ∓ 3000
Dy	+ 20000 ± 20000	- 6500 ∓ 3500
Ho	+ 3000 ± 2000	- 2500 ∓ 1500
Er	+ 1200 ± 1200	- 7500 ∓ 2000
Tm	- 18500 ± 20000	- 2600 ± 1400

Tableau 3 : Coefficients magnéto-élastiques de Volume V_4^1 et V_6^1 déterminés à partir des résultats expérimentaux (mesures selon <001>, $\parallel$ ou $\perp$). Rappelons que V_4^1 et V_6^1 sont également corrélés entre eux.

Malgré les disparités évidentes, dues essentiellement à la grande imprécision de la détermination, nous pouvons regrouper tous les résultats le long de la série dans les domaines :

$$V_4^1 = + 1000 \pm 1000 \text{ K}$$
$$V_6^1 = - 5000 \pm 1500 \text{ K}$$

Il apparait très difficile d'améliorer la précision des résultats obtenus par cette méthode, compte tenu des réserves d'ordre expérimental décrites plus haut.

2 - 5 - Anisotropie dans les mesures en champ perpendiculaire

Nous avons vu au chapitre 2 comment extraire des données expérimentales les termes de volume et de forme, grâce aux égalités (44) et (45). Ce que nous appelons terme de forme est le terme de forme "parallèle", soit $\left[\left(\frac{\Delta \ell}{\ell}\right)^{<001>}_{\parallel}\right]^{*}$; mais il est possible également d'obtenir les différents "termes de forme perpendiculaire" ; si H est colinéaire à <100>, on a :

$$\left[\left(\frac{\Delta \ell}{\ell}\right)^{<001>}_{\perp,<100>}\right]^{*} = \left(\frac{\Delta \ell}{\ell}\right)^{<001>}_{\perp,<100>} - \frac{1}{3}\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{<001>} \qquad (47)$$

et l'on a bien évidemment :

$$\left[\left(\frac{\Delta \ell}{\ell}\right)^{<001>}_{\perp,<100>}\right]^{*} = -\frac{1}{2}\left[\left(\frac{\Delta \ell}{\ell}\right)^{<001>}_{\parallel}\right]^{*} \qquad (48)$$

Si, maintenant, $\vec{H}$ tourne dans le plan perpendiculaire à l'axe de mesure <001>, on peut définir, pour un angle ϕ quelconque entre $\vec{H}$ et l'axe <100>:

$$\left[\left(\frac{\Delta \ell}{\ell}\right)^{<001>}_{\perp,\phi}\right]^{*} = \left(\frac{\Delta \ell}{\ell}\right)^{<001>}_{\perp,\phi} - \frac{1}{3}\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{\phi} \qquad (49)$$

et en particulier :

$$\left[\left(\frac{\Delta \ell}{\ell}\right)^{<001>}_{\perp,<110>}\right]^{*} = \left(\frac{\Delta \ell}{\ell}\right)^{<001>}_{\perp,<110>} - \frac{1}{3}\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{<110>} \qquad (50)$$

Si l'on veut déduire des mesures pour $\vec{H} \parallel <100>$ ou $\vec{H} \parallel <110>$ les

deux effets de forme correspondants, il nous faut connaître l'effet de Volume pour $\vec{H}$ || <110>, qui apparaît dans l'équation (50) ; nous ne l'avons pas déterminé expérimentalement comme pour l'effet de volume pour $\vec{H}$ || <001>, mais le calcul à l'aide de l'équation (37) et des coefficients V_4^1 et V_6^1 déterminés précédemment donne des valeurs sensiblement identiques pour les deux effets. Qui plus est, le champ ne dépasse pas 40 kG et cet effet de volume est très petit ; notre but étant d'examiner la variation de l'effet de forme quand $\vec{H}$ tourne dans le plan perpendiculaire (c'est-à-dire de comparer les mesures des grandeurs définies en (47) et (50)), on peut négliger la variation de l'effet de volume, et donc utiliser les valeurs expérimentales de $(\frac{\Delta V}{V})_{<001>}$ dans les deux cas.

L'effet observé possède la symétrie cristalline ; ceci a été vérifié avec une excellente précision pour tous les échantillons. Un cas typique est celui de AgDy (figure 17) où l'anisotropie est relativement importante (environ 15 %). En calculant la valeur de la magnétostriction d'après l'équation (29) pour divers angles ϕ, il est possible de comparer la variation expérimentale et la variation calculée, en utilisant les paramètres V_2^3 et V_4^3 déterminés plus haut. On voit sur la figure 17 que l'accord est excellent pour AgDy, bien que l'amplitude calculée soit légèrement plus importante. Ceci est un résultat général comme le montre le Tableau 4 qui donne les valeurs expérimentales et calculées du paramètre A qui mesure l'anisotropie :

$$A = \frac{\left[\left(\frac{\Delta \ell}{\ell}\right)^{<001>}_{\perp,<100>}\right]^{\star} - \left[\left(\frac{\Delta \ell}{\ell}\right)^{<001>}_{\perp,<110>}\right]^{\star}}{\left[\left(\frac{\Delta \ell}{\ell}\right)^{<001>}_{\perp,<110>}\right]^{\star}} \qquad (51)$$

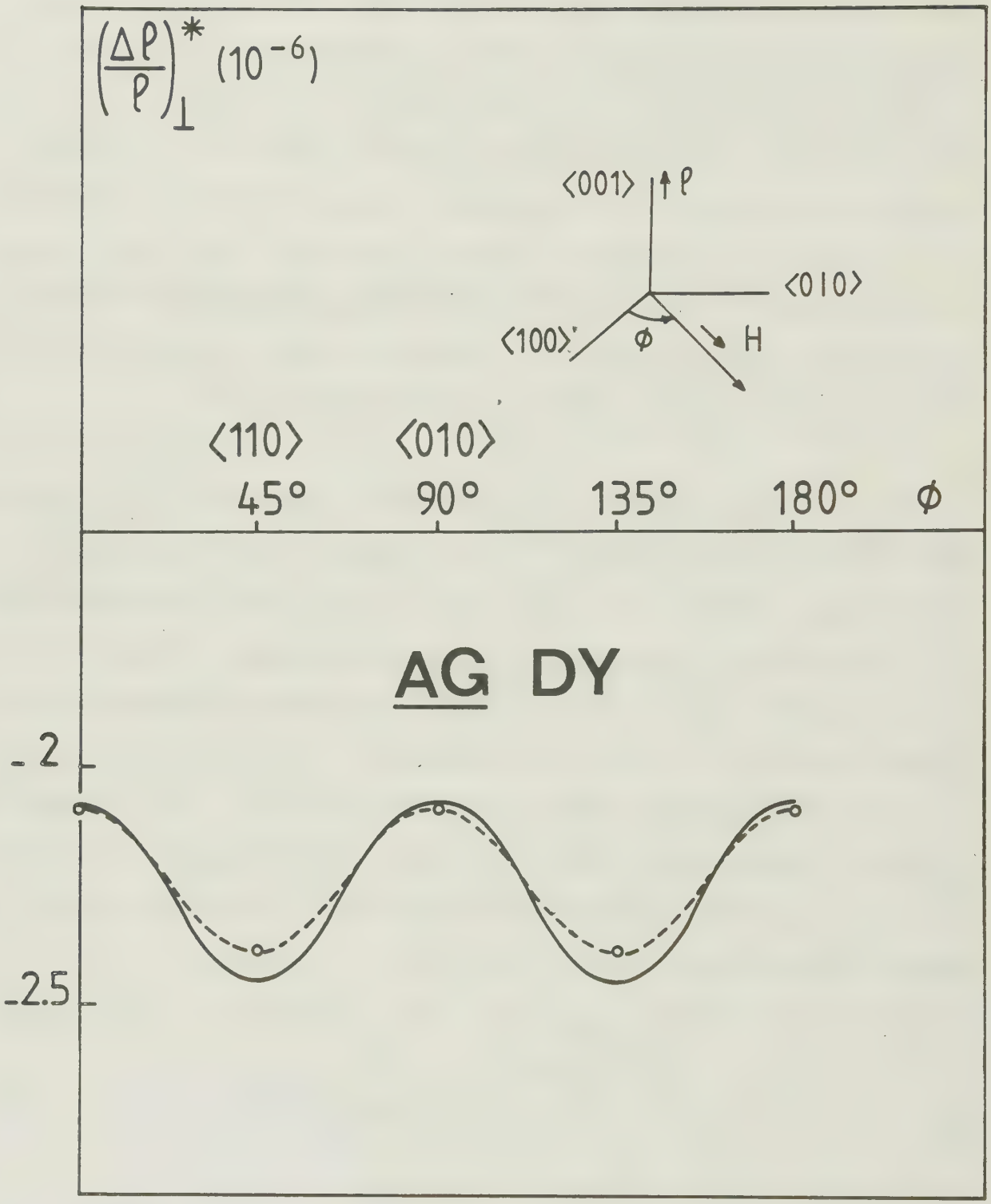


Figure 17 : Magnétostriction de Forme, mesurée selon <001>, avec $\vec{H}$ tournant dans le plan <001>, de AgDy, c = 0.5 %.

-o- points expérimentaux

—— courbes calculées (paramètres figure 9)
T = 4.2 K et H = 30 kG

	A_{exp}	A_{cal}
Tb	- 0.05	- 0.09
Dy	- 0.14	- 0.18
Ho	0.09	0.10
Tm	0.03	0.05

Tableau 4 : Valeurs expérimentales et calculées du coefficient d'anisotropie perpendiculaire A (mesures <001>)
T = 4.2 K et H = 30 kG

Notons enfin qu'il manque le résultat pour AgEr ; l'effet y est trop petit (voir plus haut) pour que la variation observée quand $\vec{H}$ tourne dans le plan perpendiculaire puisse être déterminée avec une précision suffisante pour que le résultat soit significatif. Cela étant, il y a accord de signe et assez bon accord quantitatif pour cet effet qui n'est en valeur relative que très faible par rapport à l'effet principal, et pour lequel nous ne disposons d'aucun paramètre ajustable ; nous pouvons donc conclure que l'accord que nous obtenons est une confirmation supplémentaire de la validité de la description par ce modèle à un ion et de la qualité de la détermination des paramètres V_2^3 et V_4^3.

3 - MESURES SELON L'AXE <111> DANS LES MONOCRISTAUX

3 - 1 - Estimation du terme de volume à partir du calcul et des résultats selon l'axe <001>

Comme nous l'avons vu au Chapitre 2, il est impossible de déter-

miner expérimentalement le terme de volume pour $\vec{H}$ parallèle à un axe <111>, soit $(\frac{\Delta V}{V})_{<111>}$. Nous avons donc calculé ce terme à partir des valeurs de V_4^1 et V_6^1 déterminées plus haut pour chaque ion, à l'aide de l'équation (37). Nous avons ensuite obtenu l'effet de forme suivant <111> (parallèle) par soustraction, soit :

$$\left[(\frac{\Delta \ell}{\ell})_{\parallel}^{<111>}\right]^{\star} = (\frac{\Delta \ell}{\ell})_{\parallel}^{<111>} - \frac{1}{3}(\frac{\Delta V}{V})_{<111>} \qquad (52)$$

Nous noterons au cours de ce paragraphe, par souci de simplification $\frac{\Delta \ell}{\ell}^{\star} = \left[(\frac{\Delta \ell}{\ell})_{\parallel}^{<111>}\right]^{\star}$

3 - 2 - La magnétostriction de Forme

3 - 2 - 1 - AgDy et AgEr

Remarquons tout d'abord que l'écriture de l'équation (32) qui donne l'effet de forme selon <111> se réduit, si l'on fait dans un premier temps une étude qualitative avec un ordre 2 dominant (ce qui est le cas pour <001>, et que nous allons retrouver selon <111>), à l'expression :

$$\frac{\Delta \ell}{\ell}^{\star} = \frac{c}{4C_{44}} \alpha_J V_2^5 <3J_{111}^2 - J(J+1)> \qquad (53)$$

expression tout à fait analogue à l'expression (46) et qui montre également que l'effet selon <111> doit suivre en signe celui du facteur de Stevens (si, bien sûr, V_2^5 ne change pas de signe d'une terre rare à l'autre, ce qui est raisonnable). Ici également, nous remarquons tout de suite, à la vue des figures 18 (AgDy) et 19 (AgEr), que ce résultat qualitatif est vérifié.

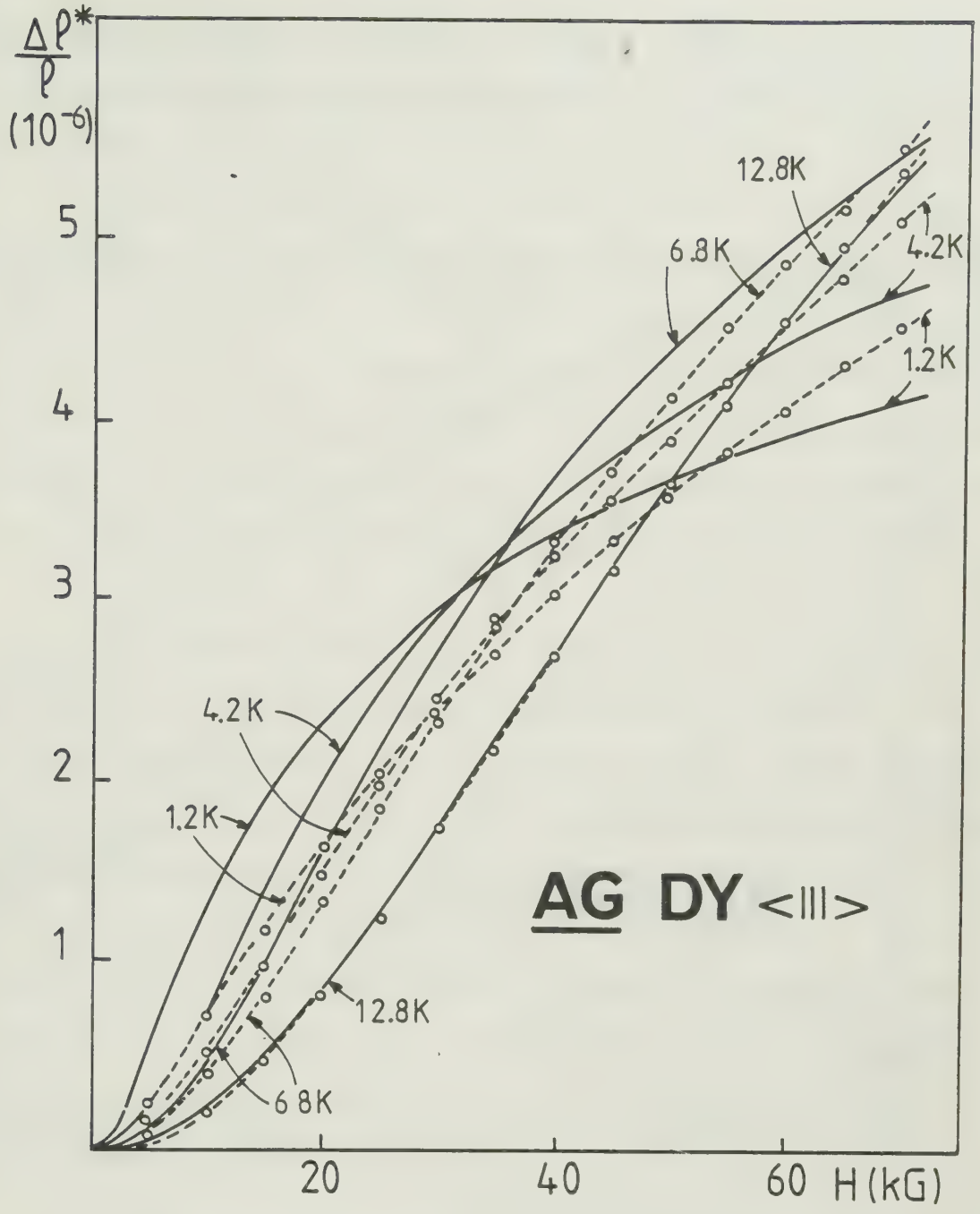


Figure 18 : Magnétostriction de Forme de AgDy <111>, c = 0.5 %
-o- points expérimentaux
— courbes calculées : $C_4 = -18$ K, $C_6 = 7.6$ K
$V_2^3 = -900$ K, $V_4^5 = -1100$ K

Un autre résultat qualitatif, à la comparaison des figures 9 et 18 et des équations (46) et (53), est l'identité des signes des effets selon <001> et <111>, ce qui entraîne des signes opposés pour V_2^3 et V_2^5 ; ce résultat, qui va se révéler exact après une analyse fixe et pour l'ensemble des

ions étudiés, est en contradiction flagrante avec les prédictions d'un modèle de charges ponctuelles, ce que nous analyserons en détail plus loin.

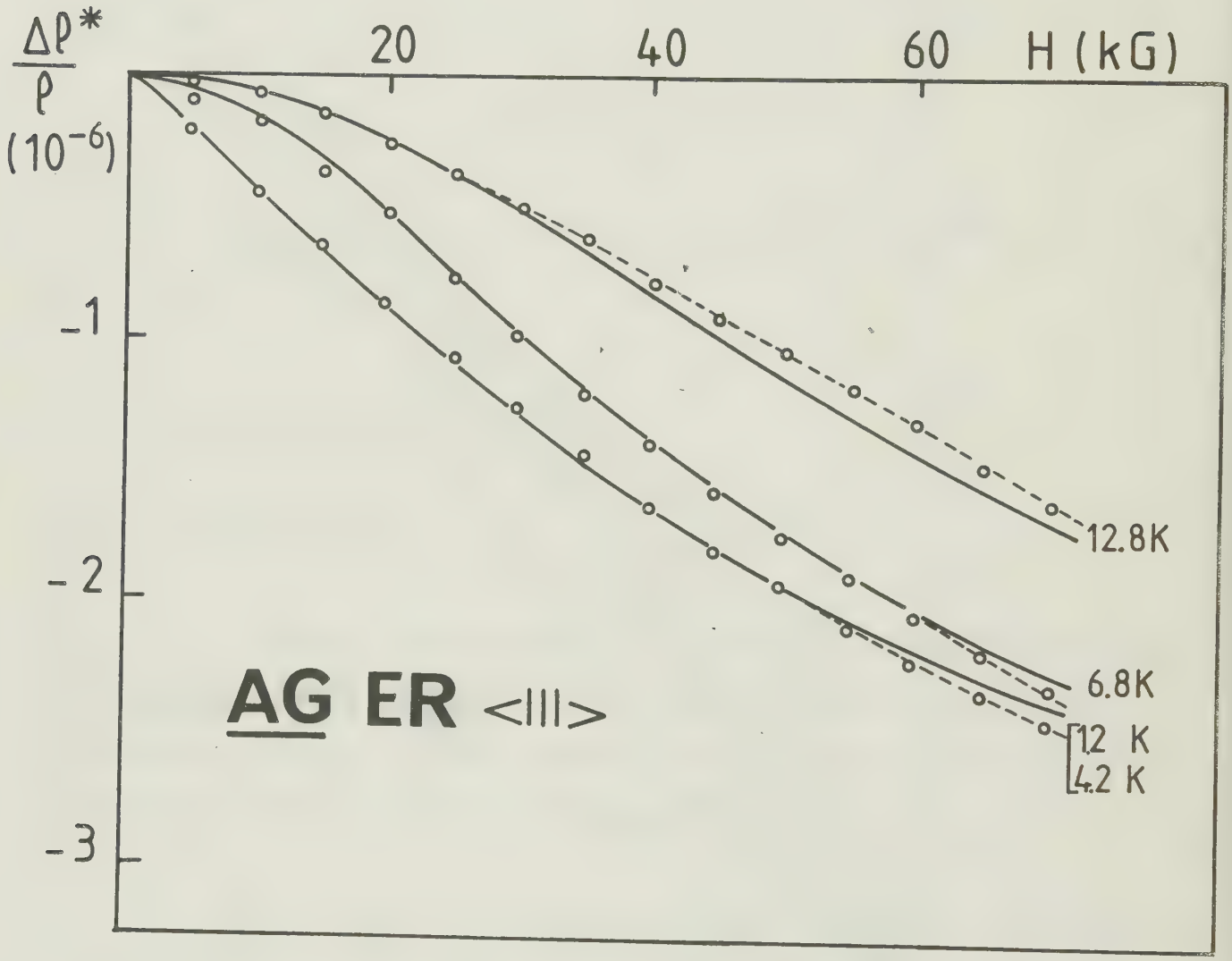


Figure 19 : Magnétostriction de Forme de AgEr <111>, c = 0.5 %
-o- points expérimentaux
—— courbes calculées : C_4^5 = - 18 K, C_6^5 = 7.6 K
V_2 = - 1300 K, V_4 = - 950 K

Nous observons, pour AgDy et AgEr un effet "miroir" par rapport aux mesures selon <001> ; c'est AgDy qui présente, selon <111>, une inversion de la dépendance en température entre la partie bas champ et la partie haut champ, comme

AgEr selon <001> (voir fig. 10) ; AgEr, au contraire, présente une décroissance avec la température, comme AgDy selon <001>. Bien sûr, les détails des courbes ne sont pas identiques : par exemple, la variation avec la température pour AgEr est très peu sensible jusqu'à 7 K environ ; Notons également qu'il faudrait atteindre des champs de l'ordre de 80 kG pour voir la magnétostriction de AgDy à 12.8 K dépasser la courbe à 6.8 K, alors que ce phénomène existait dès 50 kG pour AgEr <001> ; ce n'est pas surprenant car l'application d'un champ extérieur selon <111>, s'il engendre la même "originalité" (un état excité de polarisation quadrupolaire $\langle O_2^0 \rangle_{111}$ nettement supérieure à celle du fondamental et séparé de celui-ci par quelques K) ne donne pas du tout un schéma de niveaux identiques.

L'accord quantitatif avec les valeurs calculées à partir de l'expression (32) est possible à haute température pour AgDy, les courbes basses températures calculées présentant qualitativement seulement l'allure des courbes expérimentales (figure 18). Le meilleur accord est obtenu pour des coefficients de couplage magnéto-élastique $V_2^5 = -900 \pm 100$ K et $V_4^5 = -1100 \pm 200$ K (toujours, bien-entendu, avec les coefficients de champ cristallin $C_4 = -18$ K, $C_6 = 7.6$ K). Pour AgEr, l'accord quantitatif est excellent (figure 19), pour des valeurs $V_2^5 = -1300 \pm 400$ K et $V_4^5 = -950 \pm 850$ K, étant bien entendu que V_2^5 et V_4^5 sont, ici également, corrélés dans le sens indiqué par les signes définissant le domaine de variation.

3 - 2 - 2 - AgTb et AgTm

Ces deux ions présentaient,pour les mesures selon <001>, des comportements très différents, eu égard à la proximité d'un point de croisement des niveaux de champ cristallin pour Tb.

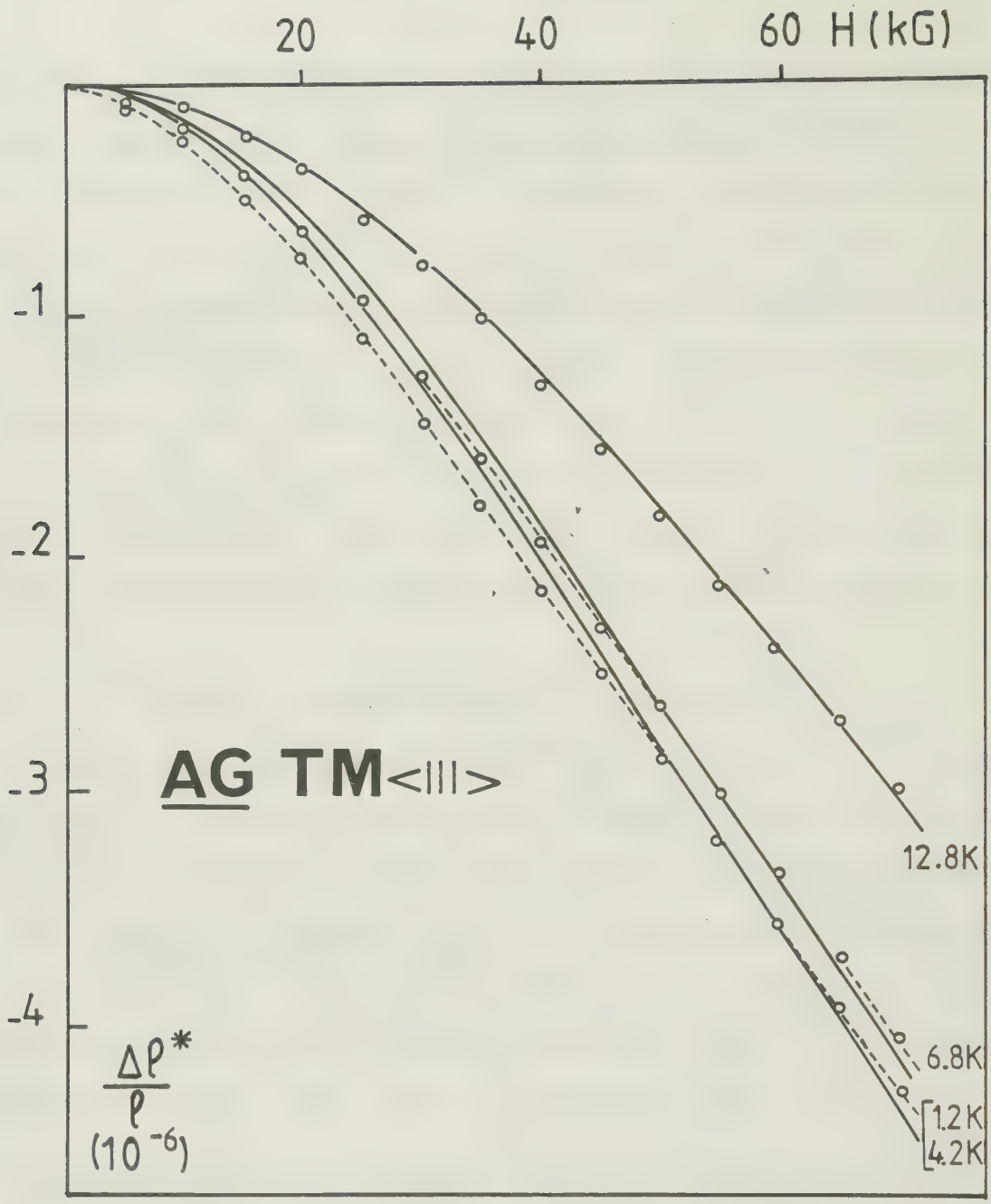


Figure 20 : Magnétostriction de Forme de AgTm <111>, c = 0.5 %
-o- points expérimentaux
—— courbes calculées : C_4 = - 18 K, C_6 = 6.5 K
V_2^5 = - 750 K, V_4^5 = - 1800 K

On observe sur la figure 20 que l'allure de la magnétostriction de forme selon <111> pour AgTm est très proche de celle qui est observée selon <001>, avec notamment très peu de dépendance en température jusqu'à 7 K environ

et aucun signe de saturation : ceci est tout à fait cohérent avec le schéma de champ cristallin défini plus haut (voir figure 11), avec un singulet fondamental Γ_2 très isolé.

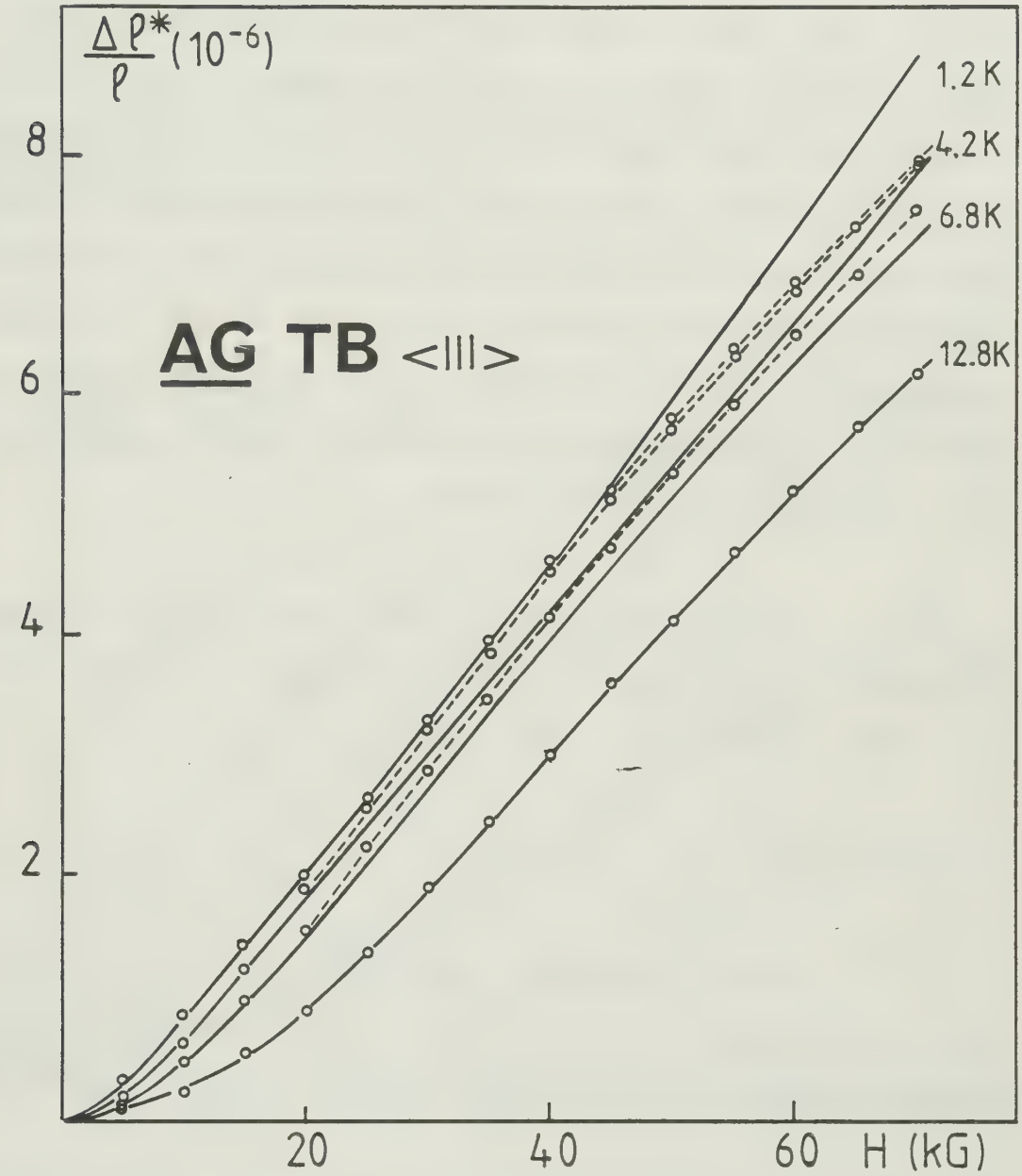


Figure 21 : Magnétostriction de Forme de AgTb <111>, c = 0.5 %
-o- points expérimentaux
—— courbes calculées : $C_4 = -18$ K, $C_6 = 7.6$ K
$V_2 = -1450$ K, $V_4 = -800$ K

Pour AgTb (figure 21), le contraste avec l'effet <001> est remarquable ; selon <001> et, surtout, à basse température, la magnétostriction augmentait très rapidement, pour atteindre vers 50 kG des valeurs de l'ordre de 10

à 15.10^{-6}, et présentait des signes de début de saturation, de sorte qu'il est possible de qualifier -improprement- la direction <001> de direction de "facile aimantation" ; ceci était dû au fait qu'un champ selon <001> modifiait fortement le schéma de champ cristallin pour créer rapidement un niveau fondamental $|J_z \simeq 6>$. Quand le champ est appliqué selon <111>, on observe un schéma de niveaux tout à fait différent ; pour saturer l'aimantation, il faudrait alors provoquer un mélange avec des états de plus haute énergie, c'est-à-dire appliquer des champs nettement plus élevés que 70 kG, de sorte que <111> apparait comme une direction de "difficile aimantation" ; ceci est tout à fait apparent sur l'allure des courbes (figure 21) qui ne présentent qu'une très faible tendance à évoluer vers la saturation, à haut champ ; on retrouve également une dépendance en température plus proche de celle de Tm, avec peu de variation jusqu'à 7 K.

Un excellent accord avec les valeurs calculées peut être obtenu pour Ag Tm avec $V_2^5 = -750 \pm 250$ K et $V_4^5 = -1800 \mp 600$ K et pour Ag Tb avec $V_2^5 = -1450 \pm 100$ K et $V_4^5 = -800 \pm 200$ K.

3 - 2 - 2 - Ag Ho

Pour Ho, comme pour l'effet <001>, les états de plus basse énergie sont presque dégénérés, même après l'application d'un champ, et l'effet présente une forte dépendance en température de nouveau.

L'accord avec les courbes calculées est excellent à haute température, mais présente, à basse température, le même type de différence que pour Ag Tb <001> ; de nouveau, il est possible d'évoquer -au sens large- des interactions entre Ho mais, comme dans le cas de Tb, ceci n'en constitue pas une preuve directe. Le meilleur accord est obtenu pour des valeurs sensiblement

inférieures en module à celles des autres ions, soit $V_2^5 = -250 \pm 200$ K et $V_4^5 = -400 \mp 350$ K.

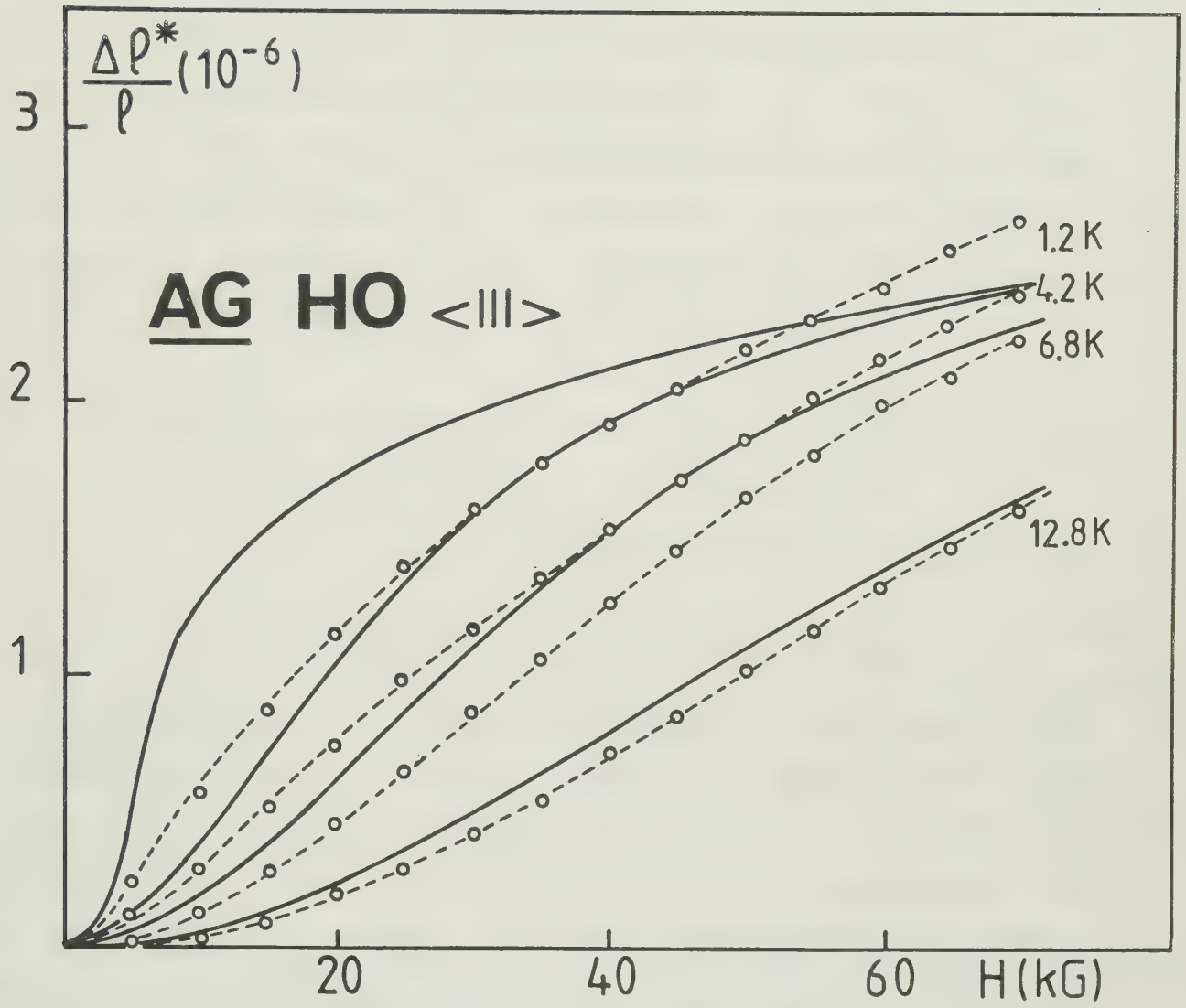


Figure 22 : Magnétostriction de Forme de AgHo <111>, c = 0.5 %
—o— points expérimentaux
—— courbes calculées : $C_4 = -18$ K, $C_6^5 = 7.6$ K
$V_2^5 = -250$ K, $V_4^5 = -400$ K

3 - 3 - Résultats sur les coefficients magnéto-élastiques de forme : V_2^5 et V_4^5

Regroupons les différents résultats obtenus dans le tableau 5 :

TR	V_2^5 (K)	V_4^5 (K)
Tb	- 1450 ± 100	- 800 ± 200
Dy	- 900 ± 100	- 1100 ± 200
Ho	- 250 ± 200	- 400 ± 350
Er	- 1300 ± 400	- 950 ± 850
Tm	- 750 ± 250	- 1800 ± 600

Tableau 5 : Coefficients magnéto-élastiques de Forme V_2^5 et V_4^5 (mesures selon <111>) déterminés à partir des résultats expérimentaux

Nous observons une variation des coefficients V_2^5 et V_4^5 d'une terre rare à l'autre plus importante que pour V_2^3 et V_4^3, notamment pour V_2^5 qui est décalé vers des valeurs assez importantes pour Tb, et au contraire plus faibles pour Ho. Nous n'avons pourtant aucune raison de penser à priori que la dispersion doive être plus grande, si ce n'est une plus grande difficulté à séparer les contributions des ordres 2 et 4 (celui-ci reste, comme pour <001>, environ 1/10 de celui-là) dont les variations en champ et température sont plus proches que pour les mesures selon <001>. Néanmoins, il est possible de regrouper grossièrement ces résultats dans les domaines suivants :

$$V_2^5 = - 950 \pm 250 \text{ K}$$
$$V_4^5 = - 1000 \pm 250 \text{ K}$$

ce qui ne prend pas en compte exactement les valeurs de V_2^5 pour Tb et Ho, mais qui permet de donner des valeurs "types" utiles pour la suite de la discussion des résultats.

4 - COMPARAISON AVEC LES RESULTATS DE RPE

4 - 1 - Magnétostriction et RPE

Il existe, comme nous l'avons dit lors des premiers chapitres, un certain nombre de résultats sur les coefficients magnéto-élastiques à partir de mesures de RPE (quand cela est possible) sur des films d'alliages dilués AgTR sous contrainte. Dans la mesure où la résonance paramagnétique électronique peut être considérée comme une mesure -indirecte- de l'aimantation, il apparait clairement que nous mesurons la même réalité physique, comme le montre la relation de Maxwell bien connue :

$$\left(\frac{\partial \ell}{\partial H}\right)_{\sigma,T} = + \left(\frac{\partial M}{\partial \sigma}\right)_{H,T} \qquad (54)$$

Cette relation est l'analogue de la relation (40) qui concerne le volume, la pression (isotrope) étant remplacée ici par la tension axiale σ. Si des doutes peuvent être émis quant à la validité de ces relations thermodynamiques pour des systèmes inhomogènes ou hors d'équilibre, il est fondé de penser que, dans le cas des alliages dilués métaux nobles - terres rares, leur validité ne peut pas être mise en doute.

Ceci étant, notons qu'il y a, pour la RPE, le même type d'ambiguité pour le passage local-intégral que pour la magnétostriction ; pour cette dernière c'est au niveau de la déformation que le problème se pose (passage de ε_ℓ à ε_T, voir chapitre 2) ; pour la RPE, c'est la variable conjuguée, c'est-à-dire la tension, qui est appliquée de façon intégrale, et il y a impossibilité de connaître la tension locale au voisinage de l'ion magnétique ; c'est exactement le même type de problème qui entraîne la même difficulté sur la signification physique des coefficients V_i^j ; mais, dans la mesure où le modèle phénoménologique est le même (en particulier, utilisation du même H_{OL}, ce qui est le cas), on peut comparer les résultats de RPE et de magnétostriction.

4 - 2 - Résultats expérimentaux de RPE

La technique expérimentale utilisée pour ces mesures de RPE[16,17,18] est originale : des films d'alliages AgDy et AgEr sont disposés sur un substrat (NaCl par exemple) à la température ambiante ; quand l'ensemble est porté à basse température, la différence entre la dilatation du substrat et celle du film oblige celui-ci à être sous tension ; la difficulté réside dans l'évaluation de cette tension : elle est à priori aisément calculable à l'aide des dilatations respectives si l'on suppose qu'il n'y a aucun glissement de l'un sur l'autre, mais les différents auteurs ont remarqué que cette possibilité de glissement était loin d'être négligeable, de sorte que la tension est toujours sur-évaluée par rapport à la tension réellement appliquée à l'échantillon ; il en résulte que les coefficients magnéto-élastiques, s'ils peuvent être déterminés en signe, sont toujours sous-évalués en module, de sorte que les auteurs ne donnent qu'une limite inférieure pour celui-ci.

Il convient également de dire que la contribution de l'ordre 4 est négligée : les coefficients d'ordre 2 dérivés de RPE "contiennent" en quelque sorte l'ordre 4, mais ceci n'est pas grave pour la comparaison, en raison de la prépondérance de l'ordre 2.

Notons enfin que les différents auteurs préfèrent aux coefficients V_2^3 et V_2^5 les coefficients $G_{3g}^{(2)}$ et $G_{5g}^{(2)}$ et que les formules de passage sont :

$$\frac{G_{3g}^{(2)}}{\alpha_J} = 2\, V_2^3 \qquad (55)$$

$$\frac{G_{5g}^{(2)}}{\alpha_J} = 6\, V_2^5 \qquad (56)$$

Les résultats de RPE sont convertis en V_i^j pour faciliter la comparaison :

AgDy : $V_2^3 > 69$ K et $V_2^5 < -100$ K (Ref 18)

AgEr : $V_2^3 > 202$ K (Ref 16) et $V_2^5 < -115$ K (Ref 17)

4 - 3 - Analyse et discussion

Rappelons nos valeurs des coefficients de couplage :

AgDy : $V_2^3 = 440 \pm 40$ K

$V_2^5 = -900 \pm 100$ K

AgEr : $V_2^3 = 800 \pm 360$ K

$V_2^5 = -1300 \pm 400$ K

Il est clair, à la comparaison avec les valeurs déduites des mesures de RPE, que ces dernières ne peuvent être considérées que comme une indication de limite inférieure ; nos mesures sont en effet en accord par le signe, et toujours 4 à 10 fois plus élevées en module ; le caractère systématique de cette différence valide parfaitement les réserves émises sur les résultats de RPE quant au glissement des films sur leur substrat, ce qui apparaît comme une limitation intrinsèque à ce type de technique.

5 - MESURES SUR LES POLYCRISTAUX TREMPES RAPIDEMENT

5 - 1 - Résultats expérimentaux

Comme nous l'avons annoncé au Chapitre 1, nous avons mesuré la magnétostriction de quelques échantillons AgTR préparés de façon à obtenir -si possible- des défauts, comme nous l'avons indiqué au Chapitre 2. Nous présentons ici le résultat pour un échantillon AgDy (c = 0.5 %) qui présente une

allure caractéristique.

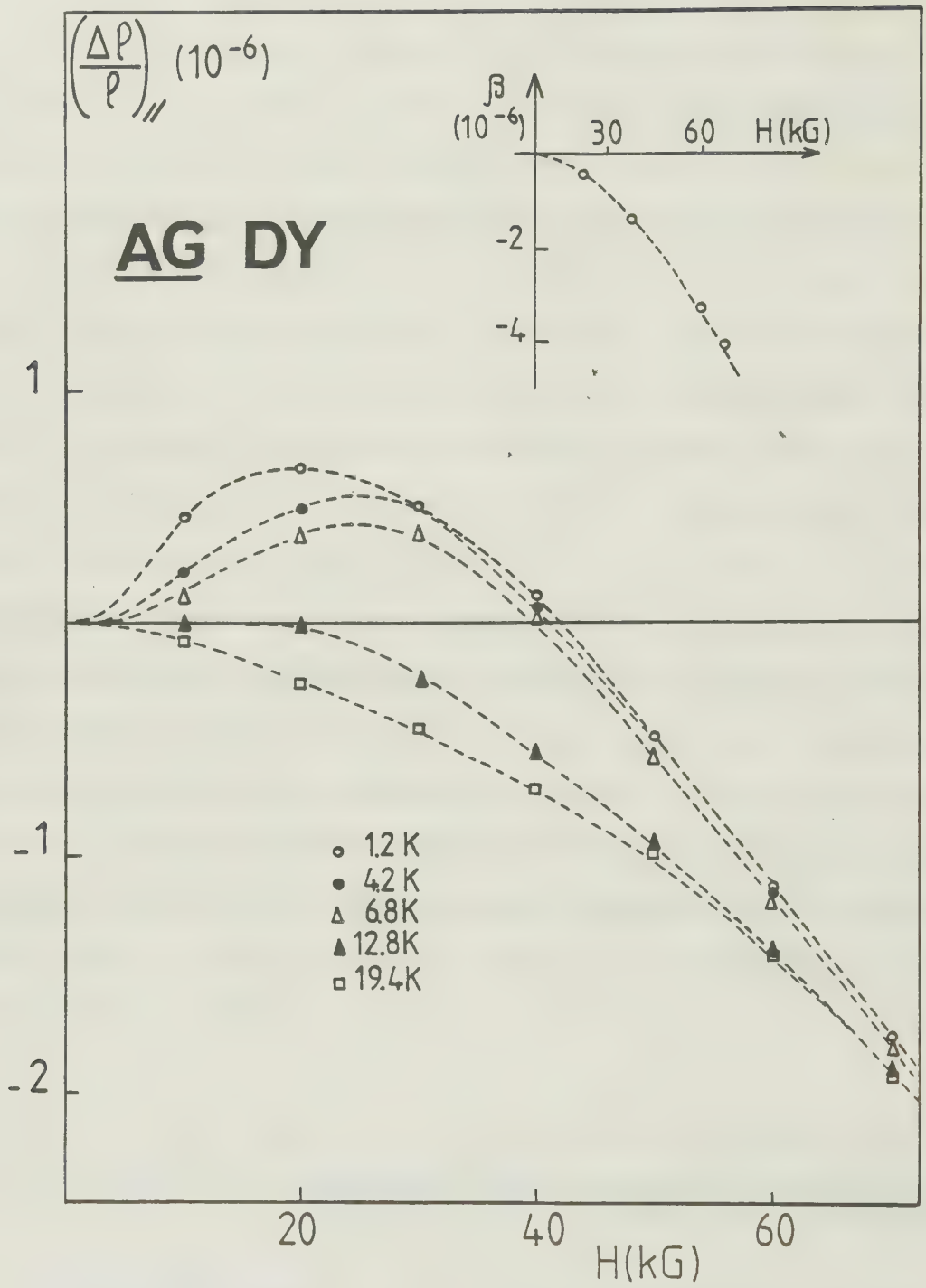


Figure 23 : Magnétostriction parallèle de AgDy polycristallin trempé rapidement. En encart : fonction β(H) (voir texte).

La figure 23 montre l'effet parallèle ; nous avons également mesuré l'effet perpendiculaire qui a permis d'extraire, comme pour les monocristaux, un

effet de volume petit (par rapport à l'effet de Forme) et positif, de telle sorte que l'effet parallèle présenté ici est à peu de chose prêt égal à l'effet de forme. Il est clair que, si à bas champ la magnétostriction demarre positivement, un terme négatif rapidement croissant avec H renverse nettement la tendance dès 30 kG.

5 - 2 - Discussion

Un polycristal "parfait" c'est-à-dire fabriqué dans les mêmes conditions que les monocristaux étudiés dans ce travail, devrait présenter un effet qui serait une moyenne sur l'ensemble de toutes les directions cristallines. Il est bien connu que, en faisant cela, on s'attend à un effet intermédiaire entre l'effet <001> et l'effet <111>. Une première approximation donne :

$$\left(\frac{\Delta \ell}{\ell}\right)^{poly}_{\parallel} = \frac{2}{5}\left(\frac{\Delta \ell}{\ell}\right)^{<001>}_{\parallel} + \frac{3}{5}\left(\frac{\Delta \ell}{\ell}\right)^{<111>}_{\parallel}$$

Or les deux effets en parallèle sont positifs (voir figures 9 et 18). Il apparait donc clairement que la présence de défauts dans l'échantillon provoque l'apparition d'une composante négative importante. On peut analyser l'effet observé comme l'addition d'un terme $\eta\left(\frac{\Delta \ell}{\ell}\right)^{poly}_{\parallel}$ où η représente, en quelque sorte, la proportion de sites "normaux",et d'un terme β représentant la contribution des "défauts" ; on s'aperçoit alors que β est indépendant de T (ce qui est caractéristique d'états assez éloignés en énergie, en champ nul, comme il pourrait en résulter d'un terme supplémentaire axial $DJ_{z_i}^2$ dans le champ cristallin, dû à une lacune dans le voisinage de la terre rare), que sa variation est à peu près en H^2 (voir encart figure 23). Enfin η est à peu près égal à 0.6 ; il est clair que η peut varier beaucoup d'un échantillon à l'autre mais ceci indique grossièrement une répartition par moitié entre sites "normaux" et sites "perturbés".

Cette petite étude nous prouve -si besoin en était- l'influence déterminante,si ce n'est des défauts, tout du moins de la préparation de l'échantillon

nous avons donc tout au long de ce travail ou préparé nous-mêmes nos échantillons ou fait des mesures sur des échantillons dont la qualité de préparation était assurée.

3 - B - OR - TERRES RARES

1 - INTRODUCTION

2 - MESURES SELON <001> DANS LES MONOCRISTAUX

2 - 1 - La magnétostriction de Forme

2 - 1 - 1 - AuYb

2 - 1 - 2 - AuTb

2 - 2 - La magnétostriction de Volume

2 - 3 - Résultats sur les coefficients magnéto-élastiques de forme : V_2^3 et V_4^3

3 - MESURES SELON <111> DANS LES MONOCRISTAUX

3 - 1 - La magnétostriction de Forme

3 - 1 - 1 - AuYb

3 - 1 - 2 - AuTb

3 - 2 - Résultats sur les coefficients magnéto-élastiques de Forme : V_2^5 et V_4^5

4 - COMPARAISON AVEC LES RESULTATS DE RPE

4 - 1 - Résultats expérimentaux de RPE

4 - 2 - Comparaison avec nos résultats et discussion

5 - MESURES SUR DES POLYCRISTAUX RECUITS

1 - INTRODUCTION

Après les résultats obtenus sur les alliages Ag-TR et notamment le changement de signe entre V_2^3 et V_2^5, nous avons voulu déterminer quelle était l'influence de la matrice de métal noble sur l'ensemble de ces résultats. Nous avons donc fabriqué et mesuré deux alliages, AuTb ($\alpha_J < 0$) et AuYb ($\alpha_J > 0$) : la limitation de ce travail à deux alliages, si elle ne permet pas une étude aussi fine que pour les alliages à base d'Argent le long de la série, nous a été essentiellement dictée par des raisons économiques (il faut un monocristal de 50 g environ pour extraire les deux échantillons requis, "<001>" et "<111>").

Pour ces alliages, des paramètres de champ cristallin ont été proposés, comme pour Ag-TR, par Williams et Hirst [12] et confirmés pour AuDy par Kikkert et Niesen [2]. Nous avons obtenu de bons accords entre les mesures et les calculs pour des valeurs très voisines de celles qu'ils proposent, soit $C_4 = -30$ K et $C_6 = 6$ K, ce qui donne un schéma de champ cristallin cohérent avec le leur, tout du moins pour les états de plus basse énergie.

Nous disposons également de mesures de RPE dans les alliages à base d'or sous tension : Gandra et ses collaborateurs [27] ont étudié AuYb et J.F. Suassuna, C.A. Pela et leurs collaborateurs [28,29] ont étudié AuEr. Nous comparerons de nouveau nos résultats avec les leurs.

2 - MESURES SELON <001> DANS LES MONOCRISTAUX

2 - 1 - La magnétostriction de forme

2 - 1 - 1 - AuYb

Le schéma de champ cristallin est ici très simple : un doublet Γ_7 fondamental est isolé par environ 90 K des états excités ; ceci correspond aux valeurs $C_4 = -30$ K, $C_6 = 6$ K ou $W = 4.24$, $x = 0.74$, et apparaît très clairement sur la figure 24.

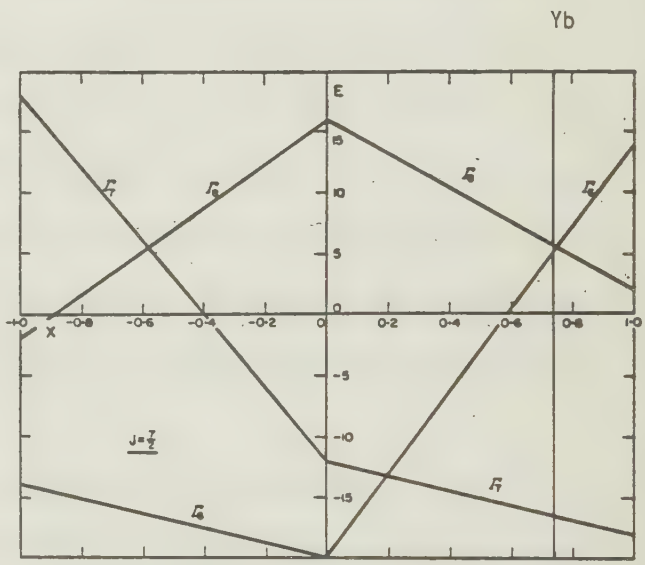


Figure 24 : Diagramme des états propres de champ cristallin d'après ref (4) pour les ions $J = \frac{7}{2}$

Les courbes expérimentales pour la magnétostriction de forme (figure 25) présentent une allure caractéristique de doublet, avec une variation décroissante en température à tout champ, et aucun signe de saturation jusqu'à 70 kG.

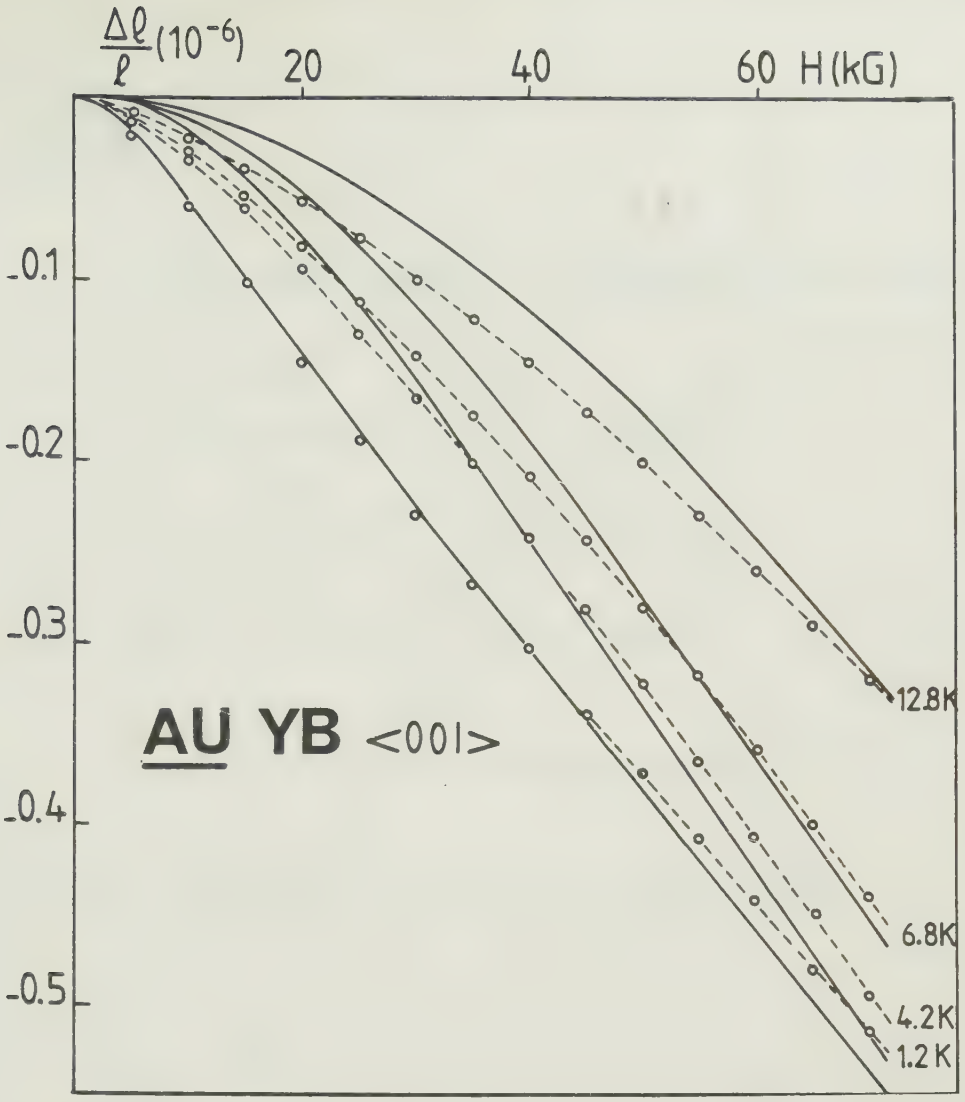


Figure 25 : Magnétostriction de Forme de AuYb <001>, c = 0.5 %
-o- points expérimentaux
—— courbes calculées : C_4 = - 30 K, C_6 = 6 K
V_2^3 = 430 K, V_4^3 = 100 K

Un bon accord est obtenu pour des valeurs de coefficients de couplage magnéto-élastique V_2^3 = 430 ± 200 K et V_4^3 = 100 ± 150 K, quoiqu'il soit encore possible d'obtenir un assez bon accord assez loin de ces valeurs, en choisissant des valeurs de V_2^3 et V_4^3 corrélées par la relation approchée $V_2^3 - 1.3\ V_4^3 = 300$ K, car les moyennes thermiques $\langle O_2^0 \rangle$ et $\langle O_4^0 - 7\ O_4^4 \rangle$ ont des variations en champ et température très similaires.

2 - 1 - 2 - AuTb

Tout d'abord, et en reprenant la première approche avec un ordre 2 dominant, il est clair que l'effet positif de AuTb montre, en comparant à l'effet négatif de AuYb, que la magnétostriction de forme suit le signe de α_J, exactement comme dans les alliages à base d'Argent.

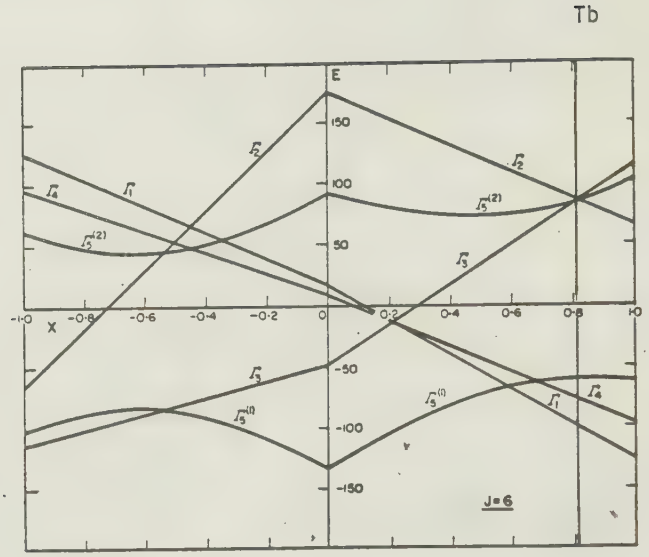


Figure 26 : Diagramme des états propres de champ cristallin d'après ref (4) pour les ions J = 6

Le schéma de champ cristallin de Tb dans Au, pour C_4 = - 30 K, C_6 = 6 K où W = -0.27, x = 0.81, est similaire à celui de Tb dans Ag, mais encore plus rapproché du point de croisement des niveaux comme nous le voyons sur la figure 26. La séparation entre le fondamental Γ_2 singulet et le premier niveau excité (pratiquement dégénéré 5 fois : triplet $\Gamma_5^{(2)}$ et doublet Γ_3) est seulement de 0.5 K environ. Il en résulte un comportement de la magnétostriction similaire à celui de AgTb <001>, mais encore plus accentué dans la mesure où il suffit de 20 kG appliqués suivant <001> pour saturer la polarisation quadrupolaire avec un état fondamental $|J_z \simeq 6>$, ce qui apparait très clairement sur la figure 27.

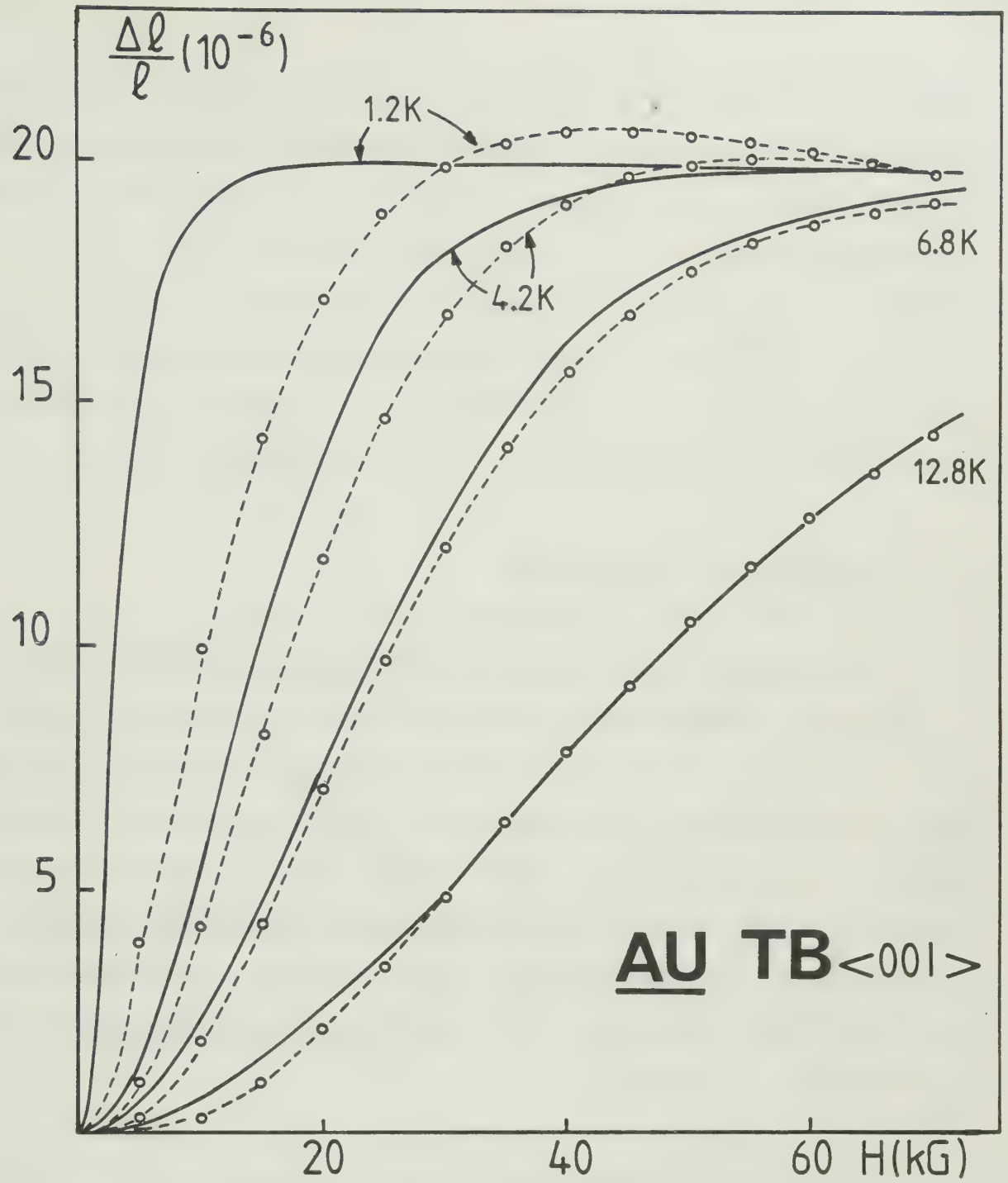


Figure 27 : Magnétostriction de Forme de AuTb <001>, c = 0.5 %
-o- points expérimentaux
— courbes calculées : C_4 = - 30 K, C_6 = 6 K
V_2^3 = 270 K, V_4^3 = 1000 K

De nouveau, nous observons comme pour AgTb <001> une croissance trop rapide des courbes calculées pour 1.2 K et à un degré moindre pour 4.2 K, mais l'accord est remarquable à 6.8 K et 12.8 K ; de même, il est possible d'invoquer d'éventuelles interactions entre Tb.

Il est à noter enfin que les courbes expérimentales présentent, pour 1.2 K et 4.2 K, une légère décroissance à partir de 40 kG environ, décroissance qui apparaît également dans le calcul de $\langle O_4^0 - 7\, O_4^4 \rangle$ alors que $\langle O_2^0 \rangle$ est parfaitement saturée à ce moment.

Les valeurs des coefficients de couplage qui donnent un bon accord sont $V_2^3 = 270 \pm 170$ K et $V_4^3 = 1000 \mp 1000$ K, mais ici encore il est possible d'obtenir un assez bon accord pour des valeurs corrélées par $V_2^3 + 0.15\, V_4^3 = 430$ K.

2 - 2 - La magnétostriction de Volume

Une des différences avec les alliages à base d'argent réside dans l'intensité de l'effet de Volume ; si celui-ci est encore positif il est ici de très faible niveau, inférieur d'au moins deux ordres de grandeur à l'effet de forme ; en conséquence, il est impossible de faire une analyse quantitative sérieuse, eu égard aux réserves déjà formulées lors de l'analyse dans les alliages Ag TR. Nous pouvons le considérer comme négligeable devant l'effet de forme et donc que ce dernier est donné immédiatement par la magnétostriction parallèle ; c'est directement ce résultat qui est présenté dans les figures 25, 27, 28 et 29 de ce chapitre.

2 - 3 - Résultats sur les coefficients magnéto-élastiques de Forme : V_2^3 et V_4^3

Si nous regroupons les résultats pour les deux alliages mesurés, soit :

AuTb : $V_2^3 = 270 \pm 170$ K

$V_4^3 = 1000 \mp 1000$ K

AuYb : $V_2^3 = 430 \pm 200$ K

$V_4^3 = 100 \pm 150$ K

Nous observons que, si le coefficient d'ordre 2 apparaît comme relativement cohérent d'une terre rare à l'autre, ce n'est pas le cas pour l'ordre 4. A la lumière de la dispersion observée dans les alliages à base d'argent, il parait souhaitable de mesurer la magnétostriction sur l'ensemble de la série avant de conclure définitivement. Néanmoins, il apparaît raisonnable de proposer les valeurs suivantes :

$$V_2^3 = 350 \pm 150 \text{ K}$$
$$V_4^3 = 250 \pm 250 \text{ K}$$

Ces valeurs ne sont bien entendu utiles que dans la mesure où il est probable de penser que les coefficients des autres alliages de terres rares à base d'or se situent dans les limites qui y sont indiquées.

3 - MESURES SELON <111> DANS LES MONOCRISTAUX

3 - 1 - La magnétostriction de forme

3 - 1 - 1 - AuYb

L'effet de forme observé selon <111> dans AuYb est de signe positif, alors qu'il etait négatif selon <001>. En reprenant de nouveau en première approche l'hypothèse d'un terme d'ordre 2 dominant, ce qui est traduit par les équations (46) et (53), nous voyons immédiatement apparaître un résultat qui constitue une différence fondamentale entre les matrices Au et Ag : V_2^5 et V_2^3 sont de même signe dans Au ; nous reviendrons en détail sur ce premier résultat qui est confirmé par l'analyse détaillée sur les deux alliages.

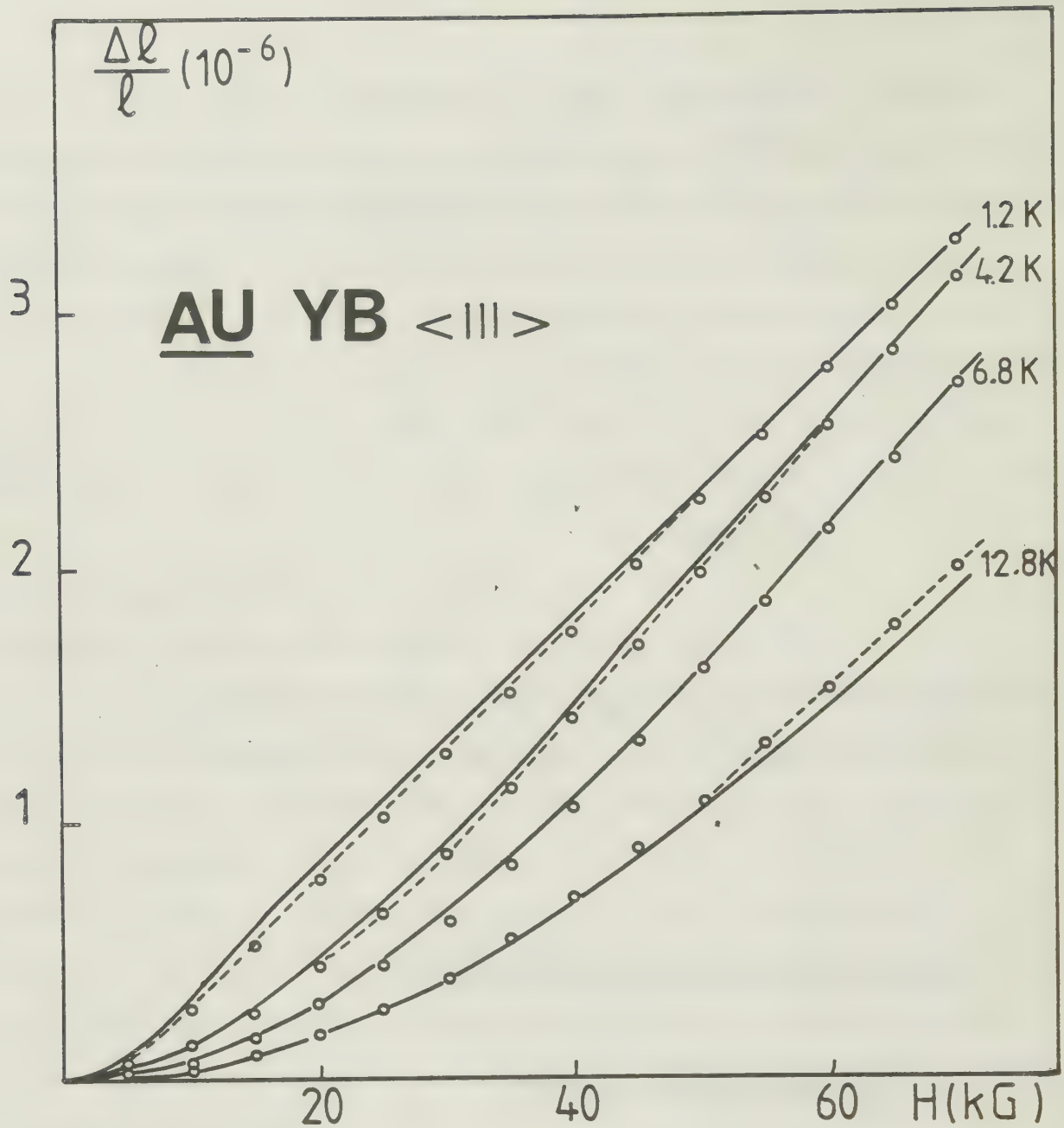


Figure 28 : Magnétostriction de Forme de AuYb <111>, c = 0.5 %
—o— points expérimentaux
—— courbes calculées : $C_4 = -30$ K, $C_6 = 6$ K
$V_2 = 1320$ K, $V_4 = -1000$ K

Notons que l'allure des courbes est très similaire selon <111> (figure 28) à ce qui est observé selon <001> (figure 25) ; ce n'est pas étonnant quand on rappelle l'importance (90 K) de la séparation entre le niveau fondamental et les états excités. L'accord avec les courbes calculées est ici excellent. Il

correspond à $V_2^5 = 1320 \pm 120$ K et $V_4^5 = -1000 \pm 1100$ K ; notons néanmoins qu'il est difficile de donner un résultat précis pour V_4^5, car la contribution de l'ordre 4 est très faible.

3 - 1 - 2 - AuTb

Le signe et l'allure de l'effet de forme observé pour AuTb <111> confirme deux résultats déjà évoqués : d'abord l'identité des signes de V_2^5 et V_2^3 : ensuite le fait qu'un champ appliqué selon <111> ne produit pas du tout le même effet qu'un champ appliqué selon <001>, exactement comme dans l'alliage à base d'argent.

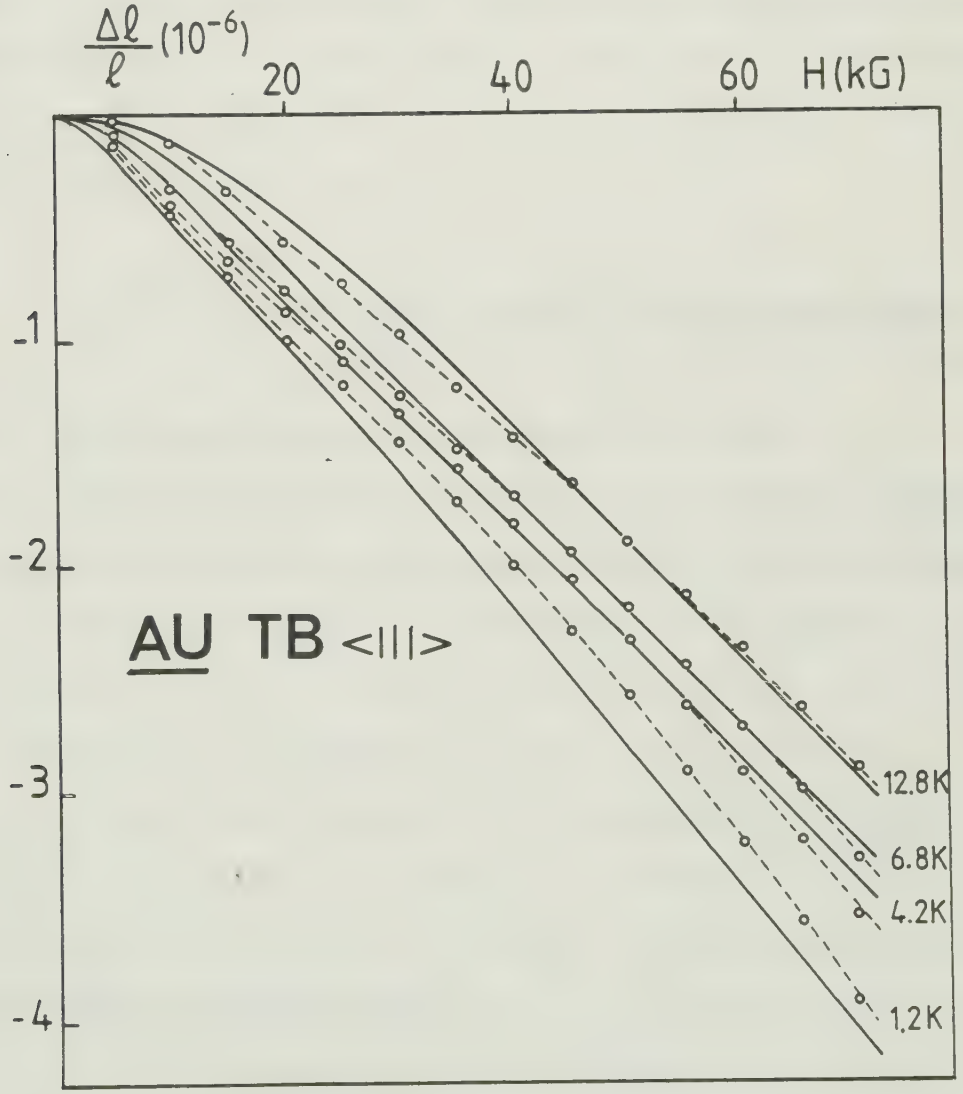


Figure 29 : Magnétostriction de Forme de AuTb <111>, c = 0.5 %
—o— points expérimentaux
—— courbes calculées : C_4 =-30 K, C_6 = 6 K
V_2^5 = 950 K, V_4^5 = - 400 K

Un bon accord est obtenu avec les courbes calculées pour $V_2^5 = 950 \pm 170$ et $V_4^5 = -500 \mp 1500$ K. Ici également, nous avons, pour la même raison que dans AuYb, une très bonne précision sur V_2^3 et uniquement une très faible indication sur V_4^5.

3 - 2 - Résultats sur les coefficients magnéto-élastiques de forme : V_2^5 et V_4^5

Il est possible de regrouper les deux valeurs pour donner un résultat caractéristique par l'ordre 2, soit $V_2^5 = 1160 \pm 200$ K, mais il est impossible, sans résultats sur d'autres terres rares, de dire autre chose sur V_4^5 qu'il doit être nécessairement de faible amplitude, comme la contribution de l'ordre 4 à l'effet total.

4 - COMPARAISON AVEC LES RESULTATS DE RPE

Comme nous l'avons dit au début du chapitre 3B, nous disposons de résultats de RPE sur des films sous tension, dans les mêmes conditions expérimentales que celles que nous avons décrites au Chapitre 3A ; des mesures ont été faites sur AuYb [27] et AuEr[28,29].

Un calcul de Baker et Van Ormondt [30] permet de relier, dans le cas de AuYb, les paramètres A_3 et A_5 mesurés en RPE aux couples (V_2^3, V_4^3) et (V_2^5, V_4^5) respectivement ; en conséquence, et bien que les auteurs des mesures de RPE négligent de nouveau l'ordre 4, il est possible de remonter de l'inégalité qu'ils donnent pour V_2^3 et V_2^5 à une inégalité pour une combinaison linéaire de V_2^3 et V_4^3 d'une part, V_2^5 et V_4^5 d'autre part, soit [27] :

$$V_2^3 - 1.06\, V_4^3 > 268 \text{ K}$$

$V_2^5 - 0.066\ V_4^5 > 118$ K

Pour AuEr, nous ne disposons pas d'un tel calcul et les résultats bruts de RPE[28,29], en ignorant l'ordre 4, s'écrivent : $V_2^3 > 260$ K et $V_2^5 > 140$ K, ce qui est du même ordre de grandeur que les résultats pour AuYb.

4 - 2 - Comparaison avec nos résultats et discussion

Nos résultats pour AuYb donnent typiquement $V_2^3 - 1.06\ V_4^3 \simeq 330$ K, ce qui est cohérent avec le résultat de RPE correspondant, sans que la différence soit trop importante, mais la valeur de V_2^5 déduite de la magnétostriction, 1320 K, est nettement supérieure à la valeur "plancher" de RPE, ce qui s'explique de nouveau très bien par la possibilité de glissement pour les films par rapport au substrat sur lequel ils sont collés.

Il est difficile de pousser plus loin l'analyse quantitative dans la mesure où nous ne possédons pas de résultat de magnétostriction sur AuEr (ni, bien sûr, de RPE sur AuTb), mais la cohérence entre eux des résultats de RPE d'une part (entre Yb et Er) et de magnétostriction d'autre part (entre Yb et Tb) montre que la cohérence est probablement générale, à ceci près que la magnétostriction permet de se prononcer sur le module des coefficients magnéto-élastiques et non pas seulement sur le signe et sur une valeur "plancher" du module.

5 - MESURES SUR DES POLYCRISTAUX RECUITS

L'existence de magnétostriction de signes opposés selon <001> et <111> pose un problème nouveau, qui n'existait pas pour les alliages à base d'argent, si l'on veut analyser des résultats sur polycristaux, étant entendu que

ceux-ci sont préparés avec des précautions analogues à celles qui entourent la préparation des monocristaux,et recuits.

Ce nouveau problème concerne le signe de l'effet observé : un polycristal présente une magnétostriction qui est une moyenne sur toutes les directions cristallines et qui, tous calculs faits, donne un effet intermédiaire entre l'effet <001> et l'effet <111> (en première approximation, 2/5 de l'un plus 3/5 de l'autre). Nous pouvons donc obtenir, quand ces deux termes sont de signes opposés, soit un effet résultant de même signe que l'effet <001>, soit un effet résultant de même signe que l'effet <111>, et ceci dépend du rapport des intensités de ces deux effets.

Pour AuTb, dont nous avons mesuré un échantillon polycristallin, il n'y a pas d'ambiguité car l'effet <001> est d'intensité nettement supérieure à l'effet <111> (voir figures 27 et 29) ; la magnétostriction de forme mesurée sur un polycristal est donc positive, mais avec une tendance à la saturation moins nette que sur la figure 27, à cause précisément de la contribution <111>.

Mais les problèmes se posent quand les intensités sont voisines ; une étude le long d'une série A-TR où A est une matrice quelconque peut, si l'effet sur les polycristaux est tantôt du signe de l'effet <001>, tantôt du signe de l'effet <111>, amener son auteur à des conclusions sans réalité physique; par exemple, que le signe de l'effet ne suit pas celui du facteur de Stevens α_J le long de la série. Il faut donc prendre garde à cette difficulté, sur laquelle nous reviendrons, et autant que faire se peut, bien-sûr, travailler sur des monocristaux.

3 - C - DISCUSSION

1 - RAPPEL DES DIFFERENTS RESULTATS OBTENUS

2 - COMPARAISON DE NOS RESULTATS ET DES PREVISIONS D'UN MODELE DE CHARGES PONCTUELLES

2 - 1 - Coefficients magnéto-élastiques de Forme

2 - 2 - Coefficients magnéto-élastiques de Volume

3 - CONTRIBUTIONS ELECTRONIQUES

3 - 1 - Rappel des résultats sur les composés Zn - TR

3 - 2 - Application aux alliages dilués

3 - 2 - 1 - Paramètres de champ cristallin

3 - 2 - 2 - Coefficients magnéto-élastiques.

1 - RAPPEL DES DIFFERENTS RESULTATS OBTENUS

Pour clarifier la discussion et, indépendamment des différences observées en détails d'une terre rare à l'autre le long de la série, il n'est pas inutile de rapeller les valeurs caractéristiques obtenues dans ce travail pour les coefficients magnéto-élastiques. Nous y ajoutons les valeurs calculables à partir d'un modèle de charges ponctuelles (PCM). Le calcul détaillé, quelque peu académique, est renvoyé à l'appendice B.

		AgTR	AuTR	PCM
Termes de forme <001>	V_2^3	+ 460	+ 350	+ 520
	V_4^3	- 420	+ 250	-
Termes de forme <111>	V_2^5	- 950	+ 1160	+ 370
	V_4^5	- 1000	-	-
Termes de volume	V_4^1	+ 1000	-	+ 444 (*)
	V_6^1	- 5000	-	- 1135 (*)

Tableau 6 : Valeurs moyennes "caractéristiques" des coefficients V_i^j obtenus à partir des données expérimentales ou calculées dans un modèle de charges ponctuelles (* : uniquement pour AgTR, voir paragraphe 2 - 2). Toutes les valeurs sont en K.

Le résultat le plus notable étant l'accord en signe avec le modèle de charges ponctuelles pour AuTR ($V_2^5 > 0$) et le désaccord pour AgTR ($V_2^5 < 0$).

2 - COMPARAISON DE NOS RESULTATS ET DES PREVISIONS D'UN MODELE DE CHARGES PONCTUELLES

2 - 1 - Coefficients magnéto-élastiques de forme

Un modèle de charges ponctuelles ne saurait prendre en compte les différences entre les matrices d'Or et d'Argent et propose, comme nous le voyons sur le tableau 6, des valeurs $V_2^3 = + 520$ K et $V_2^5 = + 370$ K, reliées entre elles par la relation très simple $V_2^5 = \frac{2}{3} V_2^3$, résultat immédiat des propriétés de symétrie du réseau (voir Appendice B).

Or, il est bien connu que ce modèle de charges ponctuelles n'explique pas le signe négatif du paramètre de champ cristallin C_4 dans les alliages métaux nobles - terres rares. L'accord -assez bon- obtenu avec les valeurs mesurées pour V_2^3, aussi bien dans le cas de AuTR que dans celui de AgTR, peut être considéré comme fortuit, d'autant plus que, pour V_2^5, il y a désaccord profond aussi bien dans un cas que dans l'autre ; pour AuTR, où l'accord est réalisé en signe, le module de V_2^5 mesuré est plus de 3 fois trop grand ; pour AgTR, nous obtenons la différence la plus éclatante avec un changement de signe et un module assez fort également ; nous aurons l'occasion de voir plus loin dans ce travail (alliage LaAgTb) que cette situation de désaccord en signe pour les alliages à base d'argent est, à notre connaissance, assez unique ; pourtant, elle ne souffre d'aucune contestation, puisque aussi bien ce résultat se répète sur 5 terres rares de la série et que, de plus, il est confirmé (en signe) par les résultats de RPE.

Il nous faut donc abandonner, pour ce qui est des alliages métaux nobles - terres rares, une éventuelle explication de nos résultats dans un modèle

de charges ponctuelles ; malgré cela, il n'est pas exclu -et c'est même sûrement le cas- qu'il y ait une contribution des charges ponctuelles du réseau dans ces coefficients, mais superposée à une contribution électronique ; en effet, pour expliquer le changement de signe de V_2^5 au passage de la matrice Ag à la matrice Au, il est naturel de penser aux différences entre ces deux matrices, et notamment à la bande d (voir paragraphe 3).

2 - 2 - Coefficients magnéto-élastiques de volume

Il est impossible de considérer les résultats pour AuTR, puisque la très faible intensité de l'effet observé interdit toute détermination quantitative. Limitons-nous donc aux résultats sur AgTR. Le modèle de charges ponctuelles permet de calculer séparément tous les coefficients, mais il impose une série de relations (comme $V_2^5 = \frac{2}{3} V_2^3$ par exemple). L'effet de volume résultant de la variation avec le volume des coefficients C_4 et C_6, ce modèle impose des relations entre V_4^1 et C_4 d'une part, V_6^1 et C_6 d'autre part, explicitement :

$$V_4^1 = -\frac{80}{3}\sqrt{\frac{6}{7}}\, C_4 \qquad (57)$$

$$V_6^1 = -\frac{448}{3}\, C_6 \qquad (58)$$

C'est l'utilisation de ces égalités, avec les valeurs que nous avons utilisées $C_4 = -18$ K, $C_6 = 7.6$ K, qui ont donné les estimations de V_4^1 et V_6^1 indiquées dans le tableau 6. Nous observons qu'il y a accord en signe, mais pas en module, les valeurs mesurées étant 2 à 5 fois trop importantes (remarquons que, ici de nouveau, qualitativement, les alliages AuTR sont plus proches du modèle PCM puisque l'effet de volume y est plus faible que dans les alliages AgTR). Mais il faut rappeler la grande indétermination sur ces coefficients pour l'effet de volume ainsi que le caractère approximatif de l'utilisation des relations (57) et (58) qui sont déduites d'un modèle de charges ponctuelles et utilisent des valeurs de C_4 et C_6 qui ne s'expliquent pas dans ce modèle. De façon plus indirecte, on peut faire

la même remarque pour l'ensemble de ce paragraphe 2 puisque les valeurs mesurées des divers V_i^j l'ont été via un modèle phénoménologique à un ion utilisant, pour le calcul des moyennes d'opérateurs, ces valeurs de C_4 et C_6.

3 - CONTRIBUTIONS ELECTRONIQUES

3 - 1 - Rappel des résultats sur les composés Zn-TR

Morin et Schmitt [1] interprètent les résultats de magnétostriction qu'ils obtiennent dans les composés Zn-TR. Ils distinguent plusieurs contributions aux divers coefficients magnéto-élastiques : outre la contribution des charges ponctuelles du cristal déformé, ils calculent les contributions des électrons de conduction, caractère par caractère : après un calcul APW dans le cristal non déformé un traitement en perturbation des électrons de conduction avec le potentiel créé par les charges ponctuelles du réseau déformé permet de lever la dégénérescence orbitale (déjà partiellement levée par le potentiel cubique) ; enfin, ils obtiennent les coefficients de couplage magnéto-élastiques par interaction avec la couche 4f.

S'il est ensuite difficile de comparer avec les résultats expérimentaux car l'évaluation numérique des différents coefficients est très délicate, nous retiendrons, outre le modèle en lui-même que l'on peut espérer appliquer, après adaptation, aux alliages dilués, un certain nombre de résultats dont le plus intéressant semble être la possibilité de jouer sur le signe des coefficients en jouant, par exemple,sur le poids relatif des électrons t_{2g} et e_g pour le caractère d : en effet, la symétrie du caractère e_g n'apporte aucune contribution pour le mode de déformation trigonal (V_2^5 avec nos notations), mais uniquement pour le mode de déformation tetragonal (V_2^3) : les électrons t_{2g}, quant à eux, apportent une contribution dans les deux cas.

3 - 2 - Application aux alliages dilués

3 - 2 - 1 - Paramètres de champ cristallin

Un calcul de Chow [31] permet d'expliquer le signe négatif du C_4 des terres rares diluées dans les métaux nobles en considérant, dans l'état lié virtuel, t_{2g} plus peuplé que e_g. Notons au passage que les valeurs de C_4 proposées par Chow sont nettement plus proches de celles que nous utilisons que de celles de Williams et Hirst [12] auxquelles il fait référence, ne disposant que de celles-là pour comparer à son modèle à cette époque.

3 - 2 - 2 - Coefficients magnéto-élastiques

Il est possible d'envisager le mécanisme suivant, inspiré du modèle de Schmitt [1] : il y a levée de dégénérescence par la déformation du réseau dans l'état lié virtuel d ; si l'on retient l'hypothèse de Chow (t_{2g} plus bas que e_g), on s'intéresse essentiellement à la séparation en énergie Δ entre (t_{2g},3/2) et (t_{2g},1/2) et à la largeur des sous-niveaux ; or, cette largeur dépend du mélange du caractère étudié avec le caractère équivalent dans la bande : il se peut donc que, à cause des différences entre les bandes d dans Au et Ag, un des deux sous-niveaux soit privilégié dans Au et l'autre dans Ag.

De plus, il se peut qu'à la faveur de la déformation, e_g se rapproche du niveau de Fermi et induise une contribution non négligeable. La mise en oeuvre d'un tel modèle nécessite avant tout de savoir relier l'apparition d'une déformation ε_ℓ^m à la séparation des différents caractères dans l'état lié virtuel et, bien entendu, de pouvoir calculer la contribution de ces différents caractères aux coefficients V_i^j. Il sera sûrement très intéressant de développer ceci par la suite, mais cela représente à priori un travail considérable qu'il était hors de question de pouvoir intégrer dès maintenant à cette étude.

CHAPITRE 4 : TERRES-RARES DILUEES DANS DES COMPOSES CUBIQUES METALLIQUES

4 - A - Alliage LaAg Tb

4 - B - Alliages Pd_3Y TR

4 - A - ALLIAGE LaAg Tb

1 - INTRODUCTION

1 - 1 - Champ cristallin

1 - 2 - Couplage magnéto-élastique

2 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

2 - 1 - Conditions expérimentales

2 - 2 - Mesures selon l'axe <001>

2 - 2 - 1 - Magnétostriction de Volume

2 - 2 - 2 - Magnétostriction de Forme

2 - 2 - 2 - 1 - En champ parallèle

2 - 2 - 2 - 2 - En champ perpendiculaire

2 - 3 - Mesures selon l'axe <110> en champ perpendiculaire

2 - 3 - 1 - Expression de la magnétostriction de Forme

2 - 3 - 2 - Résultats expérimentaux

3 - DISCUSSION

1 - INTRODUCTION

Les effets de champ cristallin et de couplage magnéto-élastique ont été largement étudiés au cours de ces dernières années dans des composés cubiques magnétiques : citons, entre autres, le travail de Morin [34] sur les composés ZnTR, CuTR, AgTR ; dans ces composés, c'est l'action conjointe du champ cristallin et de l'interaction d'échange entre ions de terres rares qui gouverne les effets observés. Il nous a semblé intéressant d'étudier le comportement d'un alliage dilué de terre rare dans un composé cubique, non magnétique, LaAg ; l'existence de résultats de susceptibilité et de chaleur spécifique du Dr. H.E. Hoënig et de ses collaborateurs [33] permettant d'avoir une idée assez précise du schéma de champ cristallin dans les alliages $La_{1-x}Tb_xAg$, des mesures de magnétostriction devaient permettre de tester le modèle à un ion utilisé dans les alliages métaux nobles - terres rares et de déterminer les valeurs des coefficients magnéto-élastiques ; de plus, nous disposions d'un échantillon (x = 0.01) prêté par le Dr. H.E. Hoënig, ce qui possède le double avantage de nous en éviter la délicate fabrication d'une part, et de pouvoir nous baser sans ambiguité sur les résultats de champ cristallin qu'il a établis.

1 - 1 - Champ cristallin

Les résultats de susceptibilité et de chaleur spécifique [33] ont permis de déterminer la nature du niveau fondamental, un doublet non magnétique

Γ_3, séparé par environ 6.5 K d'un triplet $\Gamma_5^{(1)}$.

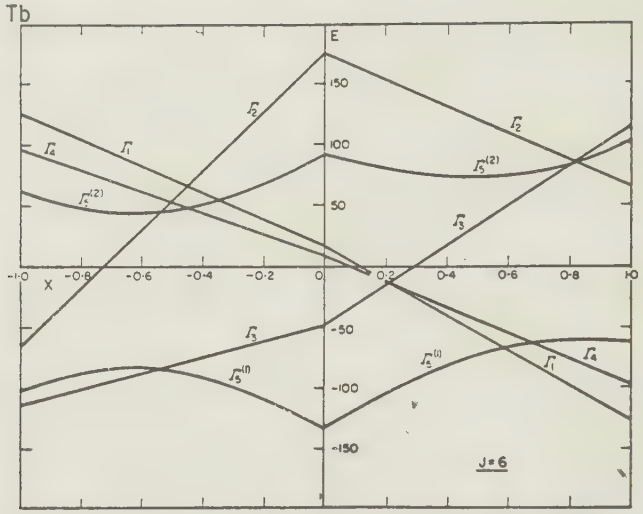


Figure 30 : Diagramme des états propres de champ cristallin d'après ref (4) pour les ions J = 6

Ce schéma correspond au voisinage de x = -1 sur la figure 30. Nous avons retenu les valeurs très simples W = 0.5, x = - 1 proposées par Hoënig et qui nous ont permis d'obtenir un bon accord avec nos mesures. Elles correspondent à C_4 = - 68 K, C_6 = 0.

1 - 2 - Couplage magnéto-élastique

De même que l'ordre 4 domine dans le champ cristallin, nous ferons l'hypothèse que l'ordre 2 domine dans le couplage magnéto-élastique ; cette hypothèse, fréquemment utilisée dans l'étude des propriétés magnéto-élastiques des composés cubiques,se justifie par la suite d'elle-même dans la mesure où nous avons obtenu un excellent accord avec nos mesures.

Hoënig et ses collaborateurs [33] signalent l'influence importante des interactions dans les alliages $La_{1-x}Tb_xAg$ dès que x est voisin de 0.02. De

nouveau, et bien que nous ne disposions que d'un échantillon x = 0.01, nous avons observé des effets analogues à ceux de AgTb et AuTb, qu'il est possible d'attribuer aux interactions ; la constance de ce phénomène avec l'ion Tb^{3+} favorise l'hypothèse d'interactions magnétiques, vu l'importance du facteur de de Gennes pour le terbium.

Enfin, nous avons utilisé les constantes élastiques, pour la matrice LaAg, déduites des mesures de Lüthi et de ses collaborateurs [35], soit $C_{11} - C_{12} = .286.10^5$ K et $C_{44} = .468.10^5$ K.

2 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

2 - 1 - Conditions expérimentales

Les propriétés des alliages $La_{1-x}Tb_xAg$ ne facilitent pas les mesures de magnétostriction, dans la mesure où le séjour des échantillons à l'air libre entraîne très rapidement l'apparition d'une couche d'oxyde à la surface ; ceci nous a posé un certain nombre de problèmes pour le montage dans la cellule de mesure ; une attaque chimique suivie rapidement du collage dans la cellule puis de la mise sous vide a permis de réduire au maximum le problème après de nombreux essais infructueux ; néanmoins, il reste toujours une petite couche d'oxyde en surface et nous ne pouvons pas affirmer que sa contribution est parfaitement négligeable dans les mesures, bien que sa faible épaisseur soit une assez bonne garantie.

Par ailleurs, nous ne disposions que d'un seul échantillon ; si ceci n'a pas posé de problème pour les mesures selon <001> car nous disposions de deux faces [001] parallèles, nous avons été obligés, pour avoir accès à V_2^5, de procéder d'une manière plus indirecte que dans AgTR ou AuTR, en mesurant selon

<110> avec rotation du champ dans le plan perpendiculaire. Cela a pour inconvénient essentiel de nous limiter à des champs de l'ordre de 35 kG et de rendre les mesures moins faciles à comparer qualitativement.

2 - 2 - Mesures selon l'axe <001>

2 - 2 - 1 - Magnétostriction de Volume

Nous avons mesuré la magnétostriction selon <001> avec un champ extérieur parallèle (selon <001>) ou perpendiculaire (selon <100>). La relation (44) du chapitre 2 nous a permis d'en déduire le terme de volume $\frac{\Delta V}{V}$. Les résultats sont très analogues à ceux des alliages métaux nobles - terres rares, c'est-à-dire que cet effet de volume est positif et très faible, plus de deux ordres de grandeur inférieur à l'effet de forme. Comme nous l'avons vu précédemment il est très difficile dans ces conditions d'en déduire les coefficients de couplage magnéto-élastiques de volume sans une assez grande indétermination. Le très faible niveau de cet effet de volume nous permet, lors des comparaisons entre effets mesurés avec des champs de direction variable, de négliger ses variations par rapport à celles de l'effet de forme ; c'est ce que nous ferons implicitement dans toute la suite de ce chapitre, comme nous l'avions fait pour les alliages Or - terres rares.

2 - 2 - 2 - Magnétostriction de Forme

2 - 2 - 2 - 1 - En champ parallèle

Nous travaillons donc, dans les approximations décrites plus haut, avec l'expression suivante de la magnétostriction de forme déduite de l'égalité (29)

$$\left(\frac{\Delta \ell}{\ell}\right)^{*}_{<001>} = \frac{-c}{C_{11} - C_{12}} \frac{\alpha_J}{2} V_2^3 \langle 3J_{001}^2 - J(J+1) \rangle \qquad (59)$$

L'allure des courbes expérimentales de la figure 31 ressemble beaucoup à celle de la figure 27 du chapitre précédent pour AuTb <001> ; en effet, et bien que nous soyons dans une région du diagramme du champ cristallin fort éloignée de celle qui correspond au terbium dans l'or, le schéma de niveaux est très similaire (dans les deux cas, on a C_4 grand et négatif et C_6 nettement plus faible) et l'application d'un champ selon <001> engendre pour la magnétostriction le même type de comportement.

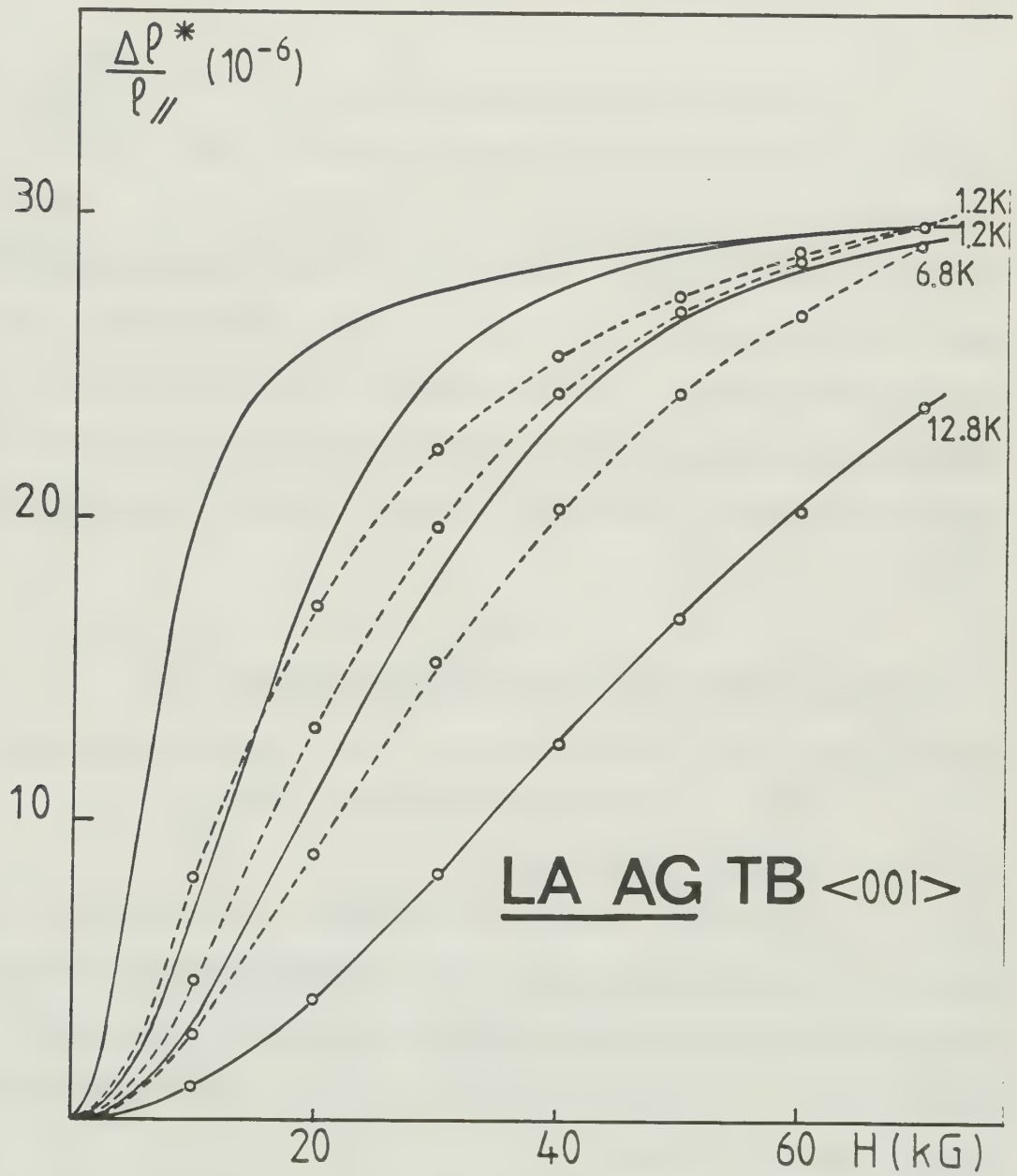


Figure 31 : Magnétostriction de Forme de $La_{0.99}Tb_{0.01}Ag$ <001>

-o- points expérimentaux

—— courbes calculées : $C_4 = -68$ K, $C_6 = 0$ K

$V_2 = 540$ K

Les paramètres de champ cristallin C_4 = - 68 K, C_6 = 0 permettent donc d'expliquer correctement -à la réserve près, déjà évoquée, des parties bas champ à basse température- l'ensemble des courbes avec un ordre 2 seul (relation (59)). L'accord est excellent sur toute la gamme de champ à T = 12.8 K et assez bon à haut champ pour les températures plus basses. La valeur obtenue est V_2^3 = + 540

2 - 2 - 2 - 2 - En champ perpendiculaire

L'application d'un champ selon <100> ou <010> permet d'obtenir un effet de forme égal à la moitié changée de signe de l'effet de forme en parallèle, comme le montrent de façon évidente les relations (44) et (45). Mais, comme nous l'avons fait au paragraphe 2.5 du chapitre 3A pour les alliages AgTR, nous avons mesuré les variations de l'effet quand le champ extérieur tourne dans le plan perpendiculaire à <001>. Le résultat obtenu est une variation très faible, pratiquement négligeable en valeur relative. Ceci est tout à fait confirmé par les valeurs calculées de l'expression (59) quand $\vec{H}$ tourne dans le plan perpendiculaire à <001>.

2 - 3 - Mesures selon l'axe <110> en champ perpendiculaire

2 - 3 - 1 - Expression de la magnétostriction de Forme

Comme nous l'avons dit précédemment, nous avons, pour accéder au paramètre V_2^5 , utilisé une détermination expérimentale dont l'exploitation est moins directe qu'une mesure parallèle selon <111>. Il s'agit de mesurer selon <110> avec un champ tournant dans le plan perpendiculaire, comme le montre la figure 32.

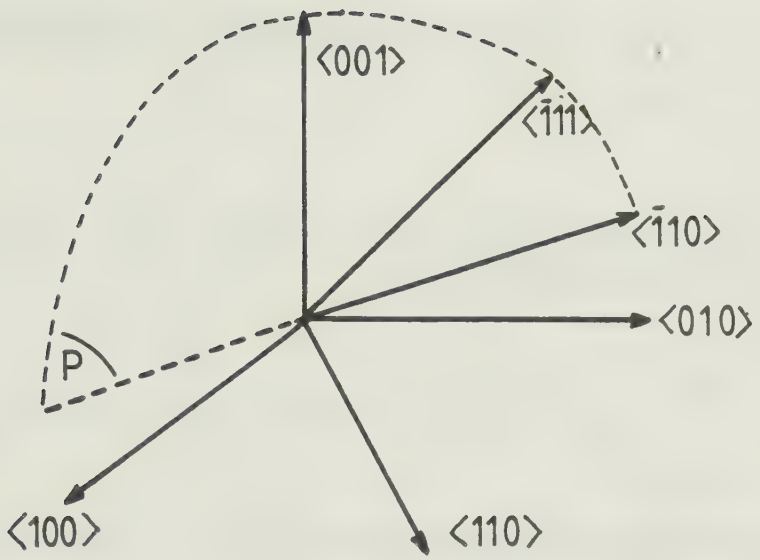


Figure 32 : Situation expérimentale des mesures selon <110> en champ perpendiculaire (plan (P))

La relation (27) du chapitre 1 permet d'écrire, pour l'effet de forme selon <110> :

$$\left(\frac{\Delta \ell}{\ell}\right)^{*}_{<001>} = -\frac{1}{3} e_3^1 - \frac{i}{\sqrt{3}} e_5^0 \qquad (60)$$

ce qui donne immédiatement, après un petit calcul analogue à ceux du chapitre 1 :

$$\left[\frac{\Delta \ell}{\ell}^{<110>}_{\perp}\right]^{*} = \frac{c\alpha_J}{4}\left[\frac{1}{C_{11}-C_{12}} V_2^3 \langle O_2^0\rangle_{001} + \frac{1}{2C_{44}} V_2^5 \langle O_2^0\rangle_{111}\right] \qquad (61)$$

Appliquons cela à trois directions particulières :

si $\vec{H} \,//\, <001>$, $\langle O_2^0\rangle_{111} = \langle 3J_{111}^2 - J(J+1)\rangle$ est nul par raison de symétrie et on obtient :

$$\left[\left(\frac{\Delta \ell}{\ell}\right)^{<110>}_{\perp\,,<001>}\right]^{*} = \frac{c\alpha_J}{4} \frac{1}{C_{11}-C_{12}} V_2^3 \langle O_2^0\rangle_{001} \; (H \,//\, <001>) = a_1 \qquad (62)$$

Notons au passage que l'on obtient ici la même information physique que

lors des mesures selon <001> en champ perpendiculaire, ce qui est tout à fait logique par raison de symétrie.

Pour $\vec{H}$ // <$\bar{1}$11>, c'est $\langle O_2^0 \rangle_{001} = \langle 3J_{001}^2 - J(J+1) \rangle$ qui est nul, pour les mêmes raisons, et l'on obtient :

$$\left[\left(\frac{\Delta \ell}{\ell} \right)^{<110>}_{\perp, <\bar{1}11>} \right]^{\ast\ast} = \frac{c\alpha_J}{8} \frac{1}{C_{44}} V_2^5 \langle O_2^0 \rangle_{111} \quad (H // <\bar{1}11>) = a_2 \qquad (63)$$

C'est donc cet effet qui nous permettra d'avoir accès au paramètre V_2^5. Enfin, si $\vec{H}$ // <$\bar{1}$10>, les deux termes sont présents, soit :

$$\left[\left(\frac{\Delta \ell}{\ell} \right)^{<110>}_{\perp, <\bar{1}10>} \right]^{\ast\ast} = \frac{c\alpha_J}{4} \frac{1}{C_{11} - C_{12}} V_2^3 \langle O_2^0 \rangle_{001} \quad (H // <\bar{1}10>)$$

$$+ \frac{c\alpha_J}{8} \frac{1}{C_{44}} V_2^5 \langle O_2^0 \rangle_{111} \quad (H // <\bar{1}10>) = a_3 \qquad (64)$$

Nous voyons immédiatement que la mesure des trois grandeurs a_1, a_2, a_3 est redondante pour la détermination de V_2^3 et V_2^5, ce qui nous permettra de vérifier s'il y a "cohérence expérimentale" entre ces trois mesures. De plus, comme nous l'avons déjà dit, il doit également y avoir cohérence entre a_1 et les mesures selon <001>.

2 - 3 - 2 - Résultats expérimentaux

La figure 33 donne, à T = 4.2 K seulement, les courbes expérimentales pour les trois directions particulières que nous avons évoquées (b), ainsi que le détail de la variation de l'effet dans le plan perpendiculaire pour H = 30 kG et T = 4.2 K également.[(a)] L'amplitude de cette variation est considérable et tranche avec la constance de l'effet dans le plan perpendiculaire à <001> ; si ceci s'explique tout à fait dans le cadre de l'approche que nous proposons c'est l'occasion pour nous, une fois de plus, de rappeler la richesse des mesures sur monocristaux

dans ce domaine.

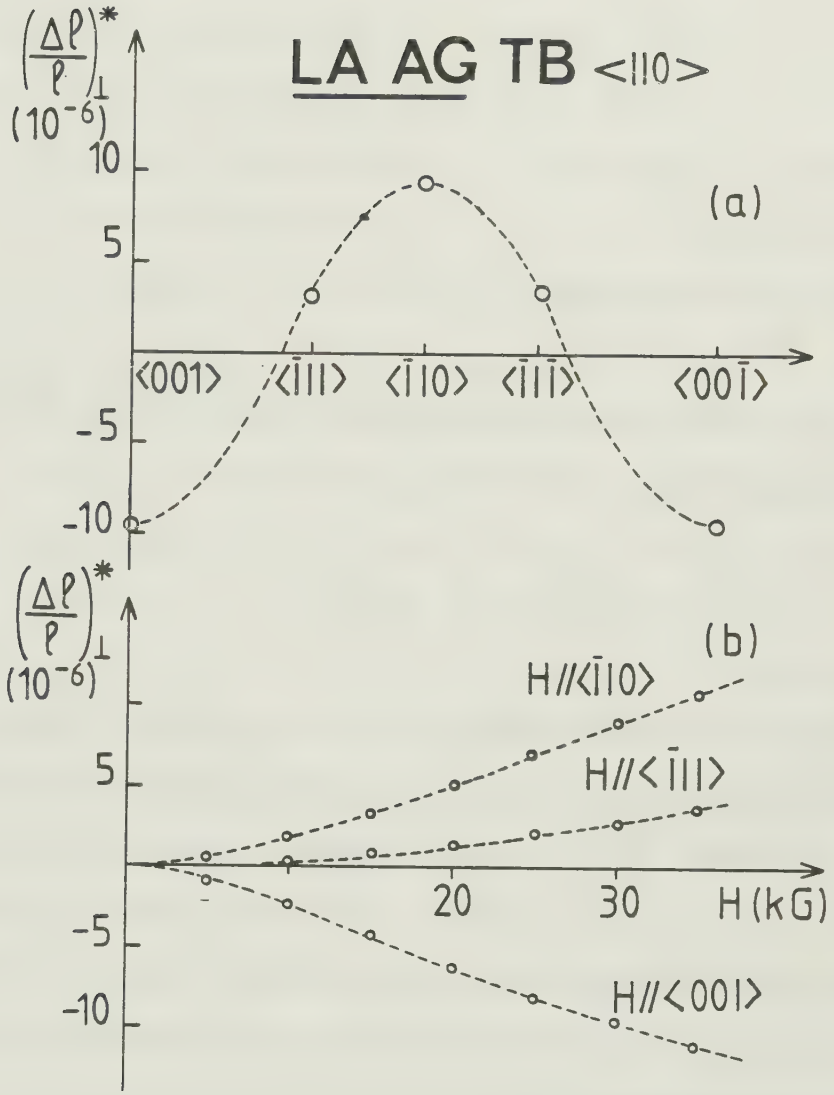


Figure 33 : Magnétostriction de Forme de $La_{0.99}Tb_{0.01}Ag$ <110> en champ perpendiculaire à T = 4.2 K
(a) : variation angulaire pour H = 30 kG
(b) : dépendance en champ pour 3 directions particulières de champ

Examinons tout d'abord la cohérence avec les mesures en parallèle selon <001>. A 30 kG et 4.2 K, en unités 10^{-6}, nous avions $[(\frac{\Delta \ell}{\ell})_{\parallel}^{<001>}]^{*} = + 19.6$, ce qui, d'après la relation (62), devrait donner une valeur de $a_1 = - 9.8$. Or la

valeur mesurée est $a_1 = -9.6$, ce qui constitue un excellent accord entre les deux mesures.

Ensuite, regardons l'accord entre a_1, a_2 et a_3. Les valeurs expérimentales de a_1 (-9.6) et de a_2 (2.8) ainsi que les calculs des moyennes des quatre opérateurs qui figurent dans les relations (62), (63) et (64), prédisent une valeur de a_3 égale à + 9.2. Or la valeur mesurée est + 8.9, ce qui constitue de nouveau un excellent accord.

Enfin, essayons de déterminer la valeur de V_2^5 à partir de ces mesures. D'après les relations (62) et (63), nous obtenons :

$$\frac{a_1}{a_2} = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \frac{V_2^3}{V_2^5} \frac{\langle O_2^0 \rangle_{001}}{\langle O_2^0 \rangle_{111}} \qquad (65)$$

en utilisant les valeurs expérimentales de a_1 et a_2 à 30 kG et 4.2 K données plus haut, ainsi que les valeurs calculées des deux moyennes thermiques, on peut en déduire le rapport $\frac{V_2^3}{V_2^5}$, et enfin V_2^5 à partir de la valeur de V_2^3 déterminée au paragraphe 2.2, soit $V_2^5 \approx 15000$ K. Mais cette valeur est à prendre avec réserves, pour plusieurs raisons : tout d'abord, l'effet pour H // $\langle \bar{1}11 \rangle$ est de petite amplitude et nous avons déjà souvent vu que cela augmentait les risques d'erreur ; ensuite, la valeur de la moyenne thermique $\langle O_2^0 \rangle_{111}$ est elle aussi très petite et, dans ces conditions, il est possible de remettre en cause l'hypothèse d'un ordre 2 prépondérant pour les mesures dans cette géométrie ; enfin, la valeur de $\frac{V_2^3}{V_2^5}$ est déduite de l'équation (65) qui est exploitée à H = 30 kG et T = 4.2 K alors que la valeur de V_2^3 utilisée (540 K) ne conduit pas à un accord parfait pour ce champ et cette température dans les mesures <001> (voir figure 31) ; si donc, comme pour AgTb ou AuTb, les effets que nous attribuons aux interactions n'existent pas selon <111>, cela constitue une nouvelle source d'erreur. Cette valeur de V_2^5 (+ 15000 K) est donc tout à fait imprécise ; retenons néanmoins son signe (positif) et son ordre de grandeur (important). Si nous disposions d'un cristal avec une mesure

possible selon la direction <111>, cela permettrait de lever cette indétermination sur la valeur exacte de V_2^5 .

3 - DISCUSSION

Un bon accord avec les résultats de magnétostriction peut donc être obtenu avec le schéma de champ cristallin proposé par Hoënig [33], dans le cadre d'une approche à un ion identique à celle que nous avons utilisée pour les alliages métaux nobles - terres rares, avec un ordre 2 dominant dans la magnétostriction. On obtient alors deux valeurs de paramètres de champ cristallin V_2^3 et V_2^5 positives, en accord avec les prédictions d'un modèle de charges ponctuelles. La valeur obtenue pour V_2^3 (+ 540 K), avec une bonne précision, est tout à fait comparable aux valeurs de ce même paramètre dans AgTb (+ 440 K) ou AuTb (+ 270 K) ; la valeur de V_2^5, au contraire, même si elle n'est pas connue avec une grande précision, paraît être nettement plus importante que dans ces deux alliages.

Bien entendu, il serait souhaitable de pouvoir réaliser une étude systématique avec d'autres terres rares afin d'obtenir des conclusions plus définitives sur les valeurs des coefficients de couplage magnéto-élastique, mais notre but n'est pas d'obtenir une collection de tels paramètres pour les terres rares dans l'ensemble des matrices, mais de déterminer la nature du couplage dans différentes familles d'alliages dilués ; nous retiendrons donc la validité, dans LaAgTb, du modèle à un ion décrit au chapitre 1.

4 - B - ALLIAGES Pd_3Y TR

1 - RAPPEL DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

2 - ANALYSE DES RESULTATS

2 - 1 - Approximations utilisées

2 - 2 - Principe de calcul

2 - 3 - Résultats

3 - COMPARAISON AVEC LES AUTRES SYSTEMES CONTENANT DES TERRES RARES

1 - RAPPEL DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

D. Wohlleben et son équipe ont récemment publié un travail sur les alliages $Y_{1-x}TR_xPd_3$ (36). La figure 34 , extraite de leur publication, montre les résultats sur l'aimantation et la magnétostriction longitudinale, à basse température, le long de la série des terres rares lourdes, pour des échantillons polycristallins dont les concentrations x varient de 2 à 7 %.

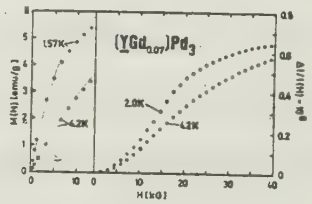
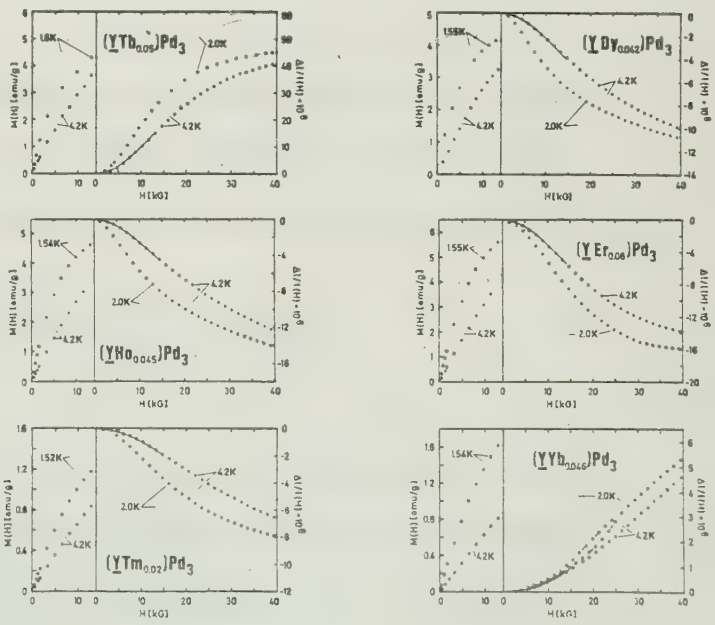


Figure 34 : Magnétostriction longitudinale sur des polycristaux $Y_{1-x}TR_xPd_3$ d'après ref (36)



Résumons rapidement les résultats pour la magnétostriction :

- l'effet observé avec l'ion S Gd est nettement inférieur en intensité à ceux qui sont observés sur les ions non-S ; ce résultat est très similaire à celui que nous avons observé sur AgGd, et parfaitement cohérent avec l'absence de moment orbital sur le gadolinium.

- l'effet de volume est très faible, bien qu'il n'ait été mesuré que jusqu'à 5 kG puisque les mesures en champ transverse n'ont pas été faites au delà de cette valeur. Ceci semble tout à fait raisonnable et cohérent avec ce que nous avons nous-mêmes constaté pour les terres rares diluées dans d'autres matrices (Ag, Au, La

- la magnétostriction est proportionnelle à la concentration de terre rare

- enfin, et ce résultat est à priori assez étonnant, il y a un désaccor "apparent" entre le signe de l'effet le long de la série et le signe du facteur de Stevens (rappelons que $\alpha_J < 0$ pour Tb, Dy, Ho et $\alpha_J > 0$ pour Er, Tm, Yb).

Nous pensons que ce désaccord n'est qu'"apparent" et que ce phénomène est dû essentiellement au fait que les mesures ont été réalisées sur des polycristaux Comme nous l'avons expliqué en détails à la fin du chapitre 3B, il se peut que, dans le cas où les effets <001> et <111> sont de signe contraire, l'effet observé sur un polycristal, qui peut s'écrire en première approximation :

$$\left(\frac{\Delta \ell}{\ell}\right)^{poly}_{\parallel} = \frac{2}{5}\left(\frac{\Delta \ell}{\ell}\right)^{<001>}_{\parallel} + \frac{3}{5}\left(\frac{\Delta \ell}{\ell}\right)^{<111>}_{\parallel} \qquad (66)$$

soit fortuitement où du signe de l'effet <001>, ou du signe de l'effet <111>, selon leur poids respectif. Il peut donc très bien y avoir accord avec α_J pour $\left(\frac{\Delta \ell}{\ell}\right)^{<001>}_{\parallel}$ et $\left(\frac{\Delta \ell}{\ell}\right)^{<111>}_{\parallel}$ et désaccord pour $\left(\frac{\Delta \ell}{\ell}\right)^{poly}_{\parallel}$ quand on parcourt la série des TR.

Nous pensons que c'est le cas pour ces alliages $Y_{1-x}TR_xPd_3$ et nous allons proposer une analyse du même type que celle que nous avons réalisé sur les alliages monocristallins étudiés jusqu'ici, et qui explique convenablement les résultats expérimentaux.

2 - ANALYSE DES RESULTATS

2 - 1 - Approximations utilisées

Nous présentons ici une analyse dans le cadre du modèle à un ion présenté au chapitre 1. Nous étudierons la magnétostriction avec uniquement le terme d'ordre 2, la discussion sur la présence de termes d'ordre 4 nécessitant impérativement des résultats très précis sur monocristaux ; cette approximation, dans la mesure où les termes d'ordre 2 et 4 ont des variations similaires en champ et température, ne fait qu'entraîner une imprécision sur les valeurs de V_2^3 et V_2^5 ; mais ce n'est pas notre but ici de déterminer avec précision ces deux paramètres, mais plutôt de montrer que notre analyse s'applique et rétablir la cohérence avec le signe du facteur de Stevens α_J.

Nous avons calculé, pour chaque terre rare, les moyennes $\langle O_2^0 \rangle_{<001>}$ et $\langle O_2^0 \rangle_{<111>}$ qui apparaissent dans les expressions de $(\frac{\Delta \ell}{\ell})_{\parallel}^{<001>}$ et $(\frac{\Delta \ell}{\ell})_{\parallel}^{<111>}$ en utilisant les paramètres de champ cristallin $C_4 = -70$ K et $C_6 = 4$ K proposés par Furrer et Purwins [37] .

2 - 2 - Principes de calcul

Rappelons les expressions de la magnétostriction de Forme dans un monocristal pour les mesures longitudinales selon <001> :

$$\left[\left(\frac{\Delta\ell}{\ell}\right)_{\parallel}^{<001>}\right]^{*} = \frac{-c}{C_{11}-C_{12}} \frac{\alpha_J}{2} V_2^3 \langle O_2^0\rangle_{<001>} \qquad (67)$$

et selon <111> :

$$\left[\left(\frac{\Delta\ell}{\ell}\right)_{\parallel}^{<111>}\right]^{*} = \frac{c}{4C_{44}} \alpha_J V_2^5 \langle O_2^0\rangle_{<111>} \qquad (68)$$

En faisant l'hypothèse que V_2^3 et V_2^5 ne varient pas le long de la série, nous obtenons, pour un alliage polycristallin, en utilisant la relation approchée (66) :

$$\left(\frac{\Delta\ell}{\ell}\right)_{\parallel}^{poly} = \alpha_J c \left[a \langle O_2^0\rangle_{<001>} + b \langle O_2^0\rangle_{<111>}\right] \qquad (69)$$

où l'on a posé :

$$a = \frac{-1}{C_{11}-C_{12}} \frac{1}{5} V_2^3 \qquad (70)$$

$$b = \frac{1}{C_{44}} \frac{3}{20} V_2^5 \qquad (71)$$

Nous avons donc cherché un couple de paramètres (a,b) qui permette de trouver un bon accord entre les résultats de Wohlleben [36] et l'expression calculée à partir de la relation (69) pour chaque terre rare.

2 - 3 - Résultats

Nous avons obtenu un accord en signe sur toute la série. De plus, l'accord quantitatif est excellent pour Tb, Dy et Er, alors qu'il y a un léger désaccord pour Ho et Tm ; enfin, pour Yb, un accord quantitatif est nettement plus difficile à trouver. Ces désaccords quantitatifs ne présentent toutefois aucun caractère de gravité ; un effet de texture, même peu important, peut modifier la relation (66) et donc fortement influencer le résultat puisque celui-ci est une

somme de deux contributions de signes opposés ; de plus, nous avons déjà signalé que la présence de défauts pouvait modifier l'effet observé.

Il est donc tout à fait possible d'analyser l'ensemble de ces résultats dans le cadre de notre approche. Les valeurs que nous obtenons, qui ne sont que des valeurs indicatrices, compte tenu des désaccords quantitatifs signalés plus haut, sont $a = -5.6 \cdot 10^{-3}$ et $b = +3.7 \cdot 10^{-3}$ ce qui nous conduit, bien que nous ne possédions pas les valeurs exactes de C_{11} , C_{12} et C_{44} (mais elles ne diffèrent pas profondément de celles des matrices déjà étudiées), à des valeurs de paramètres de couplage magnéto élastiques $V_2^3 \simeq +900$ K et $V_2^5 \simeq +1300$ K, ce qui constitue un résultat tout à fait raisonnable, ces valeurs étant de l'ordre de grandeur de celles que l'on obtient dans d'autres matrices.

3 - COMPARAISON AVEC LES AUTRES SYSTEMES CONTENANT DES TERRES RARES

Il n'y a donc pas de différence notable entre la magnétostriction des terres rares diluées dans YPd_3 et la magnétostriction des terres rares diluées dans les matrices Ag, Au et LaAg ; les résultats obtenus ($V_2^3 \simeq +900$ K et $V_2^5 \simeq +1300$ K sont du même ordre de grandeur et il se confirme que c'est uniquement dans Ag que V_2^5 présente une singularité par son signe négatif alors que partout ailleurs V_2^3 et V_2^5 sont tous les deux positifs, entrainant des signes opposés pour les effets de magnétostriction <001> et <111> et donc, comme dans $Y_{1-x}TR_xPd_3$, des difficultés pour l'interprétation des résultats sur polycristaux.

Bien que les données du problème soient sensiblement modifiées par les interactions entre ions magnétiques dans les composés de terres rares concentrées, il est possible de déduire des résultats de Morin [7] sur la série ZnTR des valeurs de coefficients de couplage, typiquement $V_2^3 \simeq 5000$ K, qui ne sont pas très éloignées des résultats sur les terres rares diluées.

Enfin, rappelons que nous avons restreint notre étude des terres rares diluées aux matrices cubiques ; il est indispensable de signaler que, parallèlement à ce travail, se sont développées récemment des études sur des alliages de terres rares diluées dans des métaux non magnétiques de structure hexagonale, comme Mg [54] et Y [55], dont les premiers résultats sont déjà fort intéressants.

CHAPITRE 5 : IMPURETES DE TRANSITION DANS LE PALLADIUM

I - INTRODUCTION

2 - RESULTATS EXPERIMENTAUX SUR LES POLYCRISTAUX

2 - 1 - PdCo

2 - 2 - PdFe

3 - ANALYSE DES RESULTATS ET DISCUSSION

I - INTRODUCTION

Les alliages d'impuretés 3d (Fe, Co et Ni) dans le Palladium sont ferromagnétiques jusqu'à de faibles concentrations. Un certain nombre de résultats expérimentaux [38,39] montrent clairement que Ni et Co dans Pd ont un moment orbital assez important, alors que ce n'est pas le cas pour Fe. La magnétostriction est une mesure très sensible à l'existence de moments orbitaux, dont la présence s'accompagne, comme nous l'avons vu aux chapitres précédents, d'importants effets anisotropes, ce qui doit entraîner une grande différence de comportement entre les alliages PdCo et PdNi d'une part, et PdFe d'autre part. De récents résultats sur PdNi [40] ainsi que sur PdFe [41] (malheureusement, uniquement en champ parallèle, ce qui ne permet pas de conclure avec certitude) allaient déjà dans ce sens. Afin de compléter ceci et de répondre à ce problème sans ambiguité, nous avons réalisé des mesures sur deux alliages PdCo et PdFe.

2 - RESULTATS EXPERIMENTAUX SUR LES POLYCRISTAUX

2 - 1 - PdCo

En raison du fort couplage ferromagnétique, ces alliages présentent un effet de magnétostriction caractéristique, comme le montre la figure 3 . On peut définir, par extrapolation en champ nul de la variation quasi-linéaire entre

quelques kilogauss et 30 kG, des valeurs "spontanées" de la magnétostriction de forme, soit $(\frac{\Delta \ell}{\ell}^{\times})_0$, et de la magnétostriction de volume, soit $(\frac{\Delta V}{V})_0$

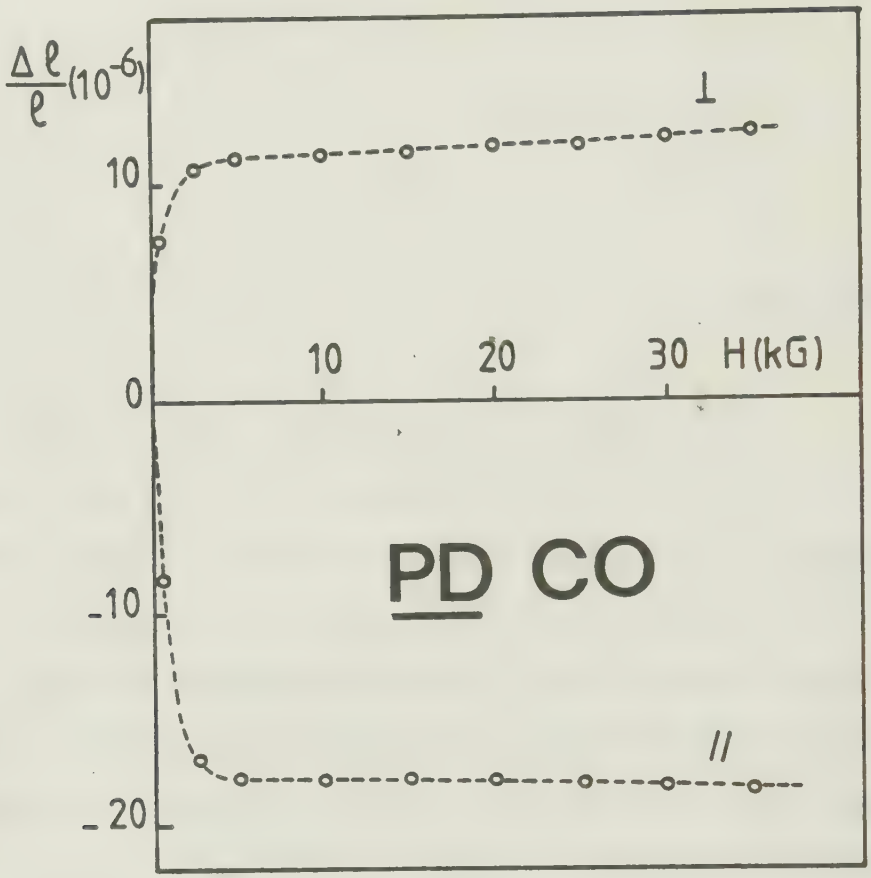


Figure 35 : Magnétostriction longitudinale et transverse de PdCo polycristallin, c = 1.2 %, à T = 1.2 K

Pour PdCo, c = 1.2 %, nous obtenons donc $(\frac{\Delta V}{V})_0 = + 4.5 \cdot 10^{-6}$ et $(\frac{\Delta \ell}{\ell}^{\times})_0 = - 19.3 \cdot 10^{-6}$.

Remarquons, au sujet de PdCo, que de récents résultats sur monocristaux [45] montrent une identité des effets <001> et <111> jusqu'à des concentrations de Co de l'ordre de 20 % ; il n'y a donc pas d'ambiguité dans les mesures sur polycristaux.

2 - 2 - PdFe

Nous voyons immédiatement sur la figure 36 que les résultats sur PdFe sont nettement inférieurs en module à ceux de PdCo. Ceci est essentiellement dû aux effets "spontanés", la différence entre les pentes de variation en champ magnétique étant presque exclusivement dûe à l'utilisation d'échelles différant d'un facteur 10 entre les figures 35 et 36.

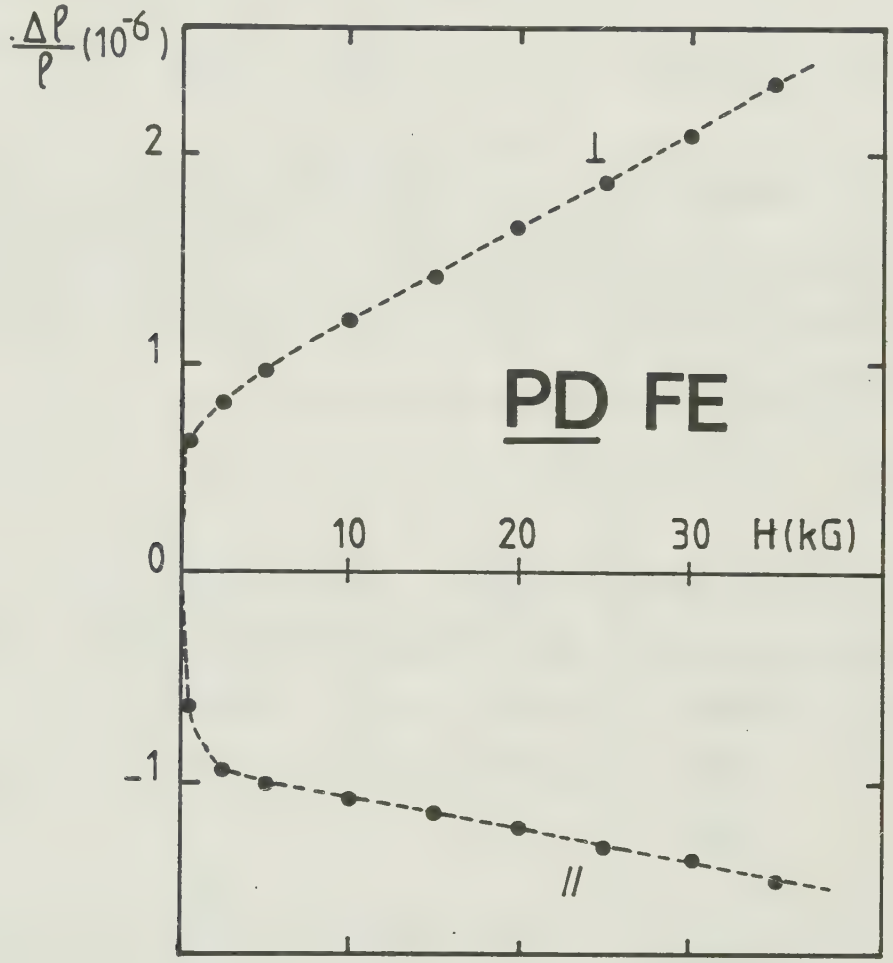


Figure 36 : Magnétostriction longitudinale et transverse de PdFe polycristallin, c = 1.7 %, à T = 1.2 K

Les valeurs des termes "spontanés" pour PdFe, c = 1.7 %, sont $(\frac{\Delta V}{V})_0 = 0.75 \cdot 10^{-6}$ et $(\frac{\Delta \ell}{\ell}^{\times})_0 = -1.15 \cdot 10^{-6}$. Notons que, par comparaison aux résultats de Fawcett et de ses collaborateurs [41] $((\frac{\Delta \ell}{\ell}_{||})_0 = -2.1 \cdot 10^{-6}$ pour

PdFe, c = 3 %), nous observons une dépendance approximativement linéaire en concentration de la magnétostriction longitudinale "spontanée".

3 - ANALYSE DES RESULTATS ET DISCUSSION

Nous disposons également des résultats de Hölscher et ses collaborateurs [40] sur PdNi, c = 5 %, soit $(\frac{\Delta V}{V})_0 = + 5.5 \cdot 10^{-6}$ et $(\frac{\Delta \ell}{\ell}^{"})_0 = - 12 \cdot 10$

Résumons donc ces résultats dans le tableau 7 : nous supposons que, comme pour PdFe, il y a dépendance linéaire en concentration dans ces 3 alliages, et nous présentons donc, afin de pouvoir les comparer plus facilement, tous les résultats pour c = 2 %.

	$(\frac{\Delta V}{V})_0$ (10^{-6})	$(\frac{\Delta \ell}{\ell}^{"})_0$ (10^{-6})
PdFe	0.9	- 1.3
PdCo	7.5	- 32.2
PdNi	2.2	- 4.8

Tableau 7 : Magnétostriction de volume et de forme "spontanées" pour les alliages dilués polycristallins de Fe, Co, Ni dans le Pd, c = 2 %.

Le moment induit sur les atomes de Palladium par les impuretés 3d est pratiquement le même dans les 3 alliages[42], soit environ 0.1 μ_B par atome de Pd. On peut donc considérer que la contribution à la magnétostriction des atomes de Pd dans PdCo et PdNi est environ égale à l'effet observé dans PdFe, la différence étant donc la contribution des impuretés 3d. Nous observons donc un effet

nettement plus grand dans PdCo que dans PdNi, ce qui est cohérent avec les résultats de mesures hyperfines [38] qui ont permis d'estimer les moments orbitaux localisés à 0.6 μ_B pour Co et 0.3 μ_B pour Ni. On peut remarquer que, pour PdCo et PdNi, la magnétostriction induite par les impuretés de Co et de Ni est de même nature que celle qui est induite par les impuretés de terres rares dans les alliages dilués étudiés précédemment, l'originalité des alliages Palladium -impuretés de transition résidant dans le fort couplage ferromagnétique entre impuretés.

Quand le champ appliqué augmente, il se superpose à l'effet "spontané" un terme de magnétostriction "forcée" ; on retrouve alors des effets à peu près comparables dans PdCo, PdFe et également Pd pur [43] ; le moment sur les impuretés de Co ou de Fe étant pratiquement saturé, on peut attribuer cet effet à l'augmentation du moment sur les atomes de Palladium, mais il est possible d'envisager également une contribution des électrons de conduction, avec un couplage spin-orbite, mais ceci n'est encore qu'une hypothèse de réflexion.

Pour la magnétostriction "forcée" de volume, un récent calcul de Niwa et Shimizu [44], prenant en compte à la fois l'aimantation des moments localisés de Co et Fe et celle qui est dûe aux électrons d itinérants, propose une estimation du coefficient h défini par la relation :

$$\frac{\Delta V}{V}(H) = \left(\frac{\Delta V}{V}\right)_0 + hH \qquad (72)$$

Les valeurs de h que nous pouvons déduire de la variation quasi-linéaire de nos mesures avec le champ sont en excellent accord avec le calcul de Niwa et Shimizu, aussi bien pour PdCo ($h \approx 6.2 \cdot 10^{-11}\ G^{-1}$) que pour PdFe ($h \approx 5.2 \cdot 10^{-11}\ G^{-1}$).

Les résultats de magnétostriction dans les alliages d'impuretés de transition dans le Palladium se présentent donc comme la superposition de différentes contributions d'origines différentes. Des effets de bande coexistent proba-

blement avec des termes dûs aux moments localisés. La comparaison des résultats sur PdFe et PdCo confirme l'existence d'un moment orbital sur les impuretés de Cobalt.

CHAPITRE 6 : VERRES DE SPIN

1 - INTRODUCTION

2 - ALLIAGES CuMn

2 - 1 - Résultats expérimentaux

2 - 1 - 1 - Absence de magnétostriction de Forme

2 - 1 - 2 - Analyse en concentration de la magnétostriction de volume

2 - 2 - Discussion

3 - ALLIAGES AuFe

3 - 1 - Résultats expérimentaux

3 - 1 - 1 - Alliages "basse concentration"

3 - 1 - 1 - 1 - Magnétostriction de Forme

3 - 1 - 1 - 2 - Magnétostriction de Volume

3 - 1 - 2 - Alliage "haute concentration"

3 - 2 - Discussion

4 - ALLIAGE CuMnAu

4 - 1 - Résultats expérimentaux

4 - 2 - Discussion

5 - ALLIAGE AgMn

5 - 1 - Résultats expérimentaux

5 - 2 - Comparaison avec les résultats de dépendance en pression de la susceptibilité

6 - CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES DE TRAVAIL

I - INTRODUCTION

Les propriétés nouvelles des verres de spin ont donné lieu à d'importants développements tant théoriques qu'expérimentaux au cours de ces dernières années. L'étude du couplage magnéto-élastique dans ces systèmes, même si celui-ci ne donne pas naissance à des propriétés très "originales", doit apporter un certain nombre d'éléments importants pour la compréhension détaillée des interactions magnétiques qui entrent en jeu. Malgré cela, il n'y a que très peu de résultats expérimentaux concernant le couplage magnéto-élastique dans les verres de spin ; nous aurons l'occasion néanmoins de faire référence au cours de ce chapitre à un travail de dépendance en pression de la susceptibilité sur AgMn [19] ; ces résultats, qui sont en excellent accord avec des mesures de dilatation thermique sur AgMn et CuMn [56], montrent que l'application d'une pression a pour effet de diminuer la susceptibilité et d'augmenter la température de gel T_g, ce qui est cohérent avec l'image simple $x_0 \propto T_g^{-1}$ (à concentration c donnée) qui entraîne la relation :

$$\frac{1}{\chi}\frac{d\chi}{dp} = -\frac{1}{T_g}\frac{dT_g}{dp}$$

Schilling [19] interprète ce résultat par l'augmentation du paramètre J_{sd} avec la pression, où J_{sd} est le coefficient qui intervient dans l'écriture de l'interaction RKKY sous la forme $J_{sd}^2 f(K_F r)$. Nous verrons que la magnétostriction sur AgMn donne un bon accord qualitatif avec ce résultat.

Nous avons donc réalisé une étude que nous pouvons qualifier de première "étape" dans la mesure où un énorme travail -expérimental et théorique- reste à faire pour comprendre les phénomènes ; nous avons mesuré la magnétostriction de divers alliages polycristallins CuMn (impuretés sans couplage spin-orbite) et AuFe (avec spin-orbite), pour diverses concentrations d'impuretés et à T = 4.2 K (donc loin de T_g en général). Nous complétons ceci par des mesures sur un alliage CuMnAu et un alliage AgMn.

D'une façon générale, les effets que nous avons observés dans les verres de spin sont nettement plus faibles que ceux que nous avons étudiés jusqu'ici dans ce travail.

2 - ALLIAGES CuMn

2 - 1 - Résultats expérimentaux

2 - 1 - 1 - Absence de magnétostriction de Forme

Nous constatons une identité, à la précision de nos mesures près, entre les mesures en champ parallèle et en champ perpendiculaire jusqu'à 40 kG (rappelons que nous sommes limités par ce champ pour les mesures transverses) pour l'ensemble des échantillons de CuMn. Cette absence de magnétostriction de forme n'est pas réellement surprenante, en raison de l'absence de couplage spin-orbite sur les impuretés de Manganèse.

2 - 1 - 2 - Analyse en concentration de la magnétostriction de Volume

La figure 37 réprésente les résultats bruts pour les quatre échantil-

lons (c = 2 à 11 %). On a donc $(\frac{\Delta \ell}{\ell})_{\parallel} = (\frac{\Delta \ell}{\ell})_{\perp} = \frac{1}{3} \frac{\Delta V}{V}$.

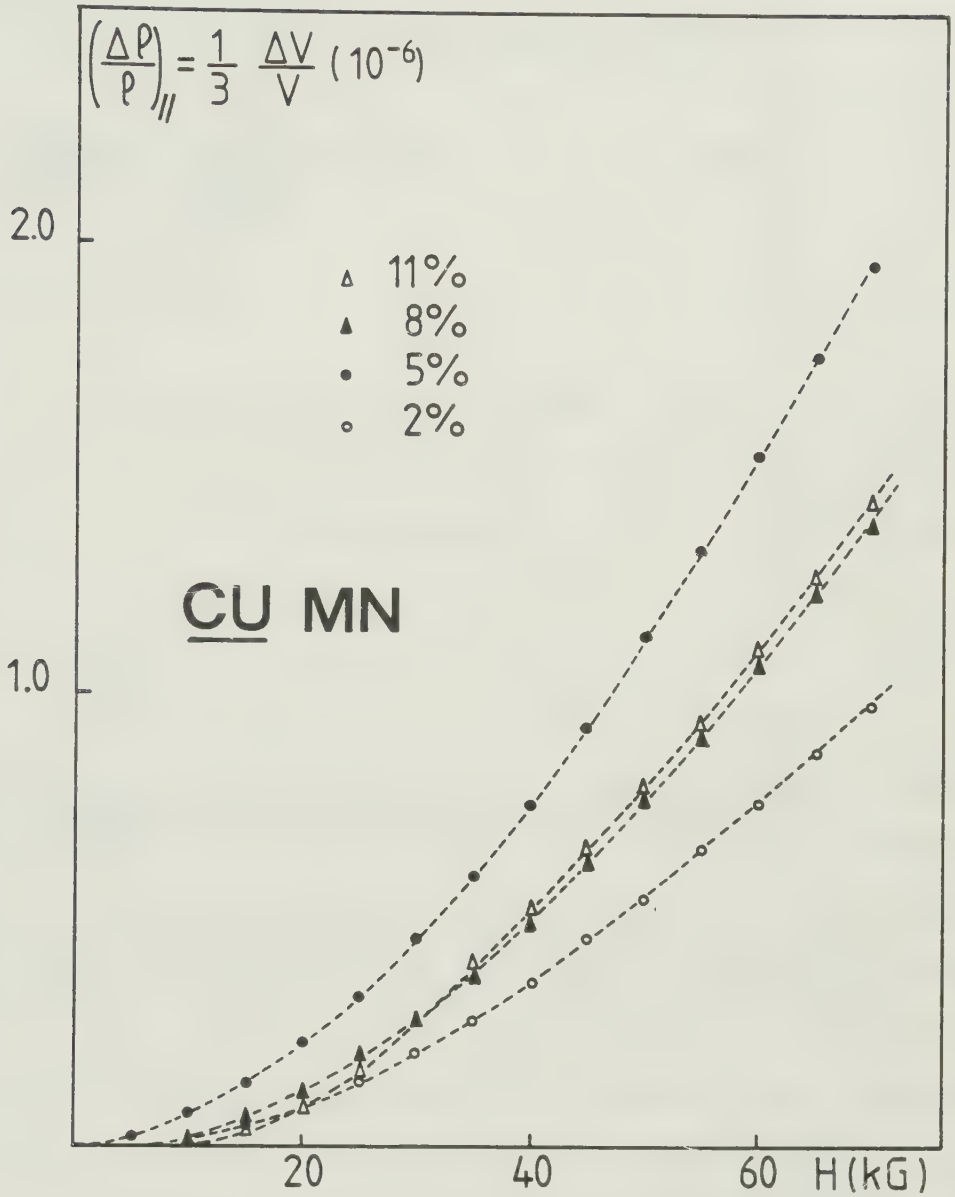


Figure 37 : Magnétostriction isotrope des polycristaux $Cu_{1-x}Mn_x$ à T = 4.2 K

Les résultats montrent clairement une variation en concentration non monotone, avec un maximum aux alentours de c = 5 %. Dans le but de déterminer la nature de la dépendance en concentration, nous avons reporté, pour H = 70 kG, la valeur de $\frac{1}{c} (\frac{\Delta \ell}{\ell})^{*}$ en fonction de c ; nous obtenons alors, comme le montre la figure

38, une variation approximativement linéaire.

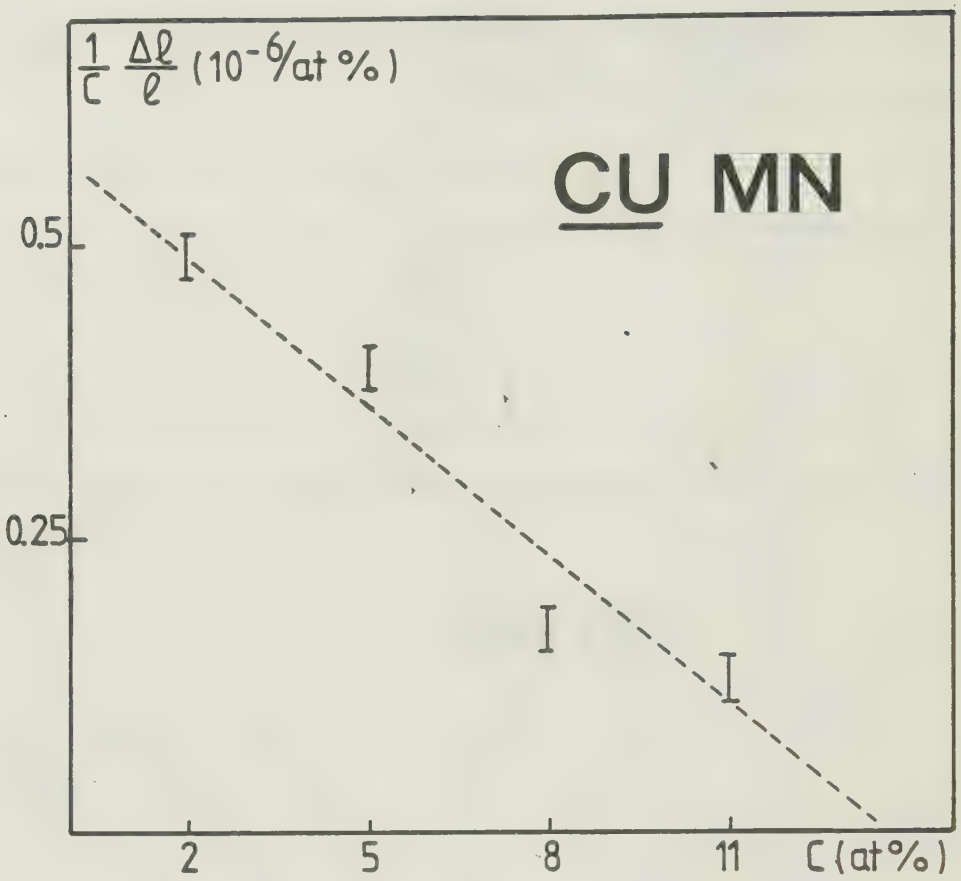


Figure 38 : Dépendance en concentration de la magnétostriction "réduite" $\frac{1}{c}\frac{\Delta\ell}{\ell}$ des polycristaux $Cu_{1-x}Mn_x$ à T = 4.2 K et H = 70 kG

2 - 2 - Discussion

Si la nullité du terme de forme s'explique aisément par l'absence de couplage spin-orbite, le comportement en concentration de la magnétostriction -de volume- observée est plus délicat à aborder ; si l'on cherche à analyser cet effet comme la superposition d'un terme à un ion (en c) et d'un terme à deux ions (en c^2), la forme la plus générale doit être en première approximation :

$$\frac{\Delta\ell}{\ell} = a \langle\mu\rangle^2 c + b \langle\mu\rangle^2 c^2 \qquad (73)$$

où $\langle\mu\rangle$ est le moment moyen par atome de Manganèse, et a et b sont des fonctions du champ et de la température. Pour les alliages CuMn, les mesures de susceptibilité montrent [46] que $\langle\mu\rangle$ ne dépend pas de la concentration c, ce qui constitue déjà en soi un résultat surprenant (mais il est possible de corréler ceci à la dépendance de T_g en $c^{2/3}$) ; nous pouvons alors écrire la relation (73) sous la forme :

$$\frac{\Delta\ell}{\ell} = Ac + Bc^2 \qquad (74)$$

Les résultats expérimentaux, comme le montre la figure 38, suggèrent alors qu'une telle variation est grossièrement vérifiée dans le domaine de concentrations que nous avons étudié. Néanmoins, il est difficile d'imaginer la présence d'un terme à un ion -de type "champ cristallin"- en l'absence de moment orbital. Nous suggérons une explication à partir de l'interaction RKKY décrite au Chapitre 1 : à haute concentration, il y a une forte proportion de Mn proches voisins, et c'est le terme de magnétostriction induit par leur interaction qui domine ; une dépendance en c^2 est alors tout à fait raisonnable, mais il est difficile de prévoir le signe négatif de cette contribution, la forme asymptotique de l'interaction RKKY n'étant certainement pas valable ; à plus basse concentration, ce sont les effets de l'interaction RKKY à "longue distance" qui dominent, où chaque moment est soumis à une interaction "effective" moyennée sur un grand nombre d'autres impuretés, d'où une dépendance linéaire en concentration ; ici encore, le signe positif de cette contribution est difficile à expliquer. Remarquons que l'intensité des effets mesurés est très faible quand on la compare -à concentration comparable- aux effets dans les alliages dilués de terres rares ; ceci n'est pas réellement surprenant mais rend plus délicate toute analyse quantitative.

3 - ALLIAGES AuFe

3 - 1 - Résultats expérimentaux

3 - 1 - 1 - Alliages "basse concentration"

Nous appellerons "basse concentration" les alliages dont la magnétostriction présente à bas champ une variation en H^2, par opposition aux systèmes qui présentent un comportement de type ferromagnétique, comme nous le verrons au paragraphe suivant.

3 - 1 - 1 - 1 - Magnétostriction de Forme

Après avoir mesuré, à T = 4.2 K, la magnétostriction longitudinale et transverse pour des échantillons polycristallins (c = 2 %, 5 %, 7.6 % , nous avons constaté la présence, avec des ordres de grandeur relativement similaires, d'un terme de volume et d'un terme de forme. Ce dernier est présenté sur la figure 39.

Nous constatons un changement de signe, l'effet étant probablement presque nul pour une concentration de l'ordre de 3 % ; néanmoins, il semble qu'à plus haut champ (nous sommes limités à 40 kG car, à la différence des alliages de terres rares où le terme de volume est très faible et où il est facile de l'extrapoler, nous ne pouvons rien déduire avec certitude des seules mesures longitudinales entre 40 et 70 kG) l'effet deviendra positif, même pour de faibles concentrations. Remarquons que, d'une façon encore plus nette que pour les alliages CuMn, les intensités des effets observés sont très faibles.

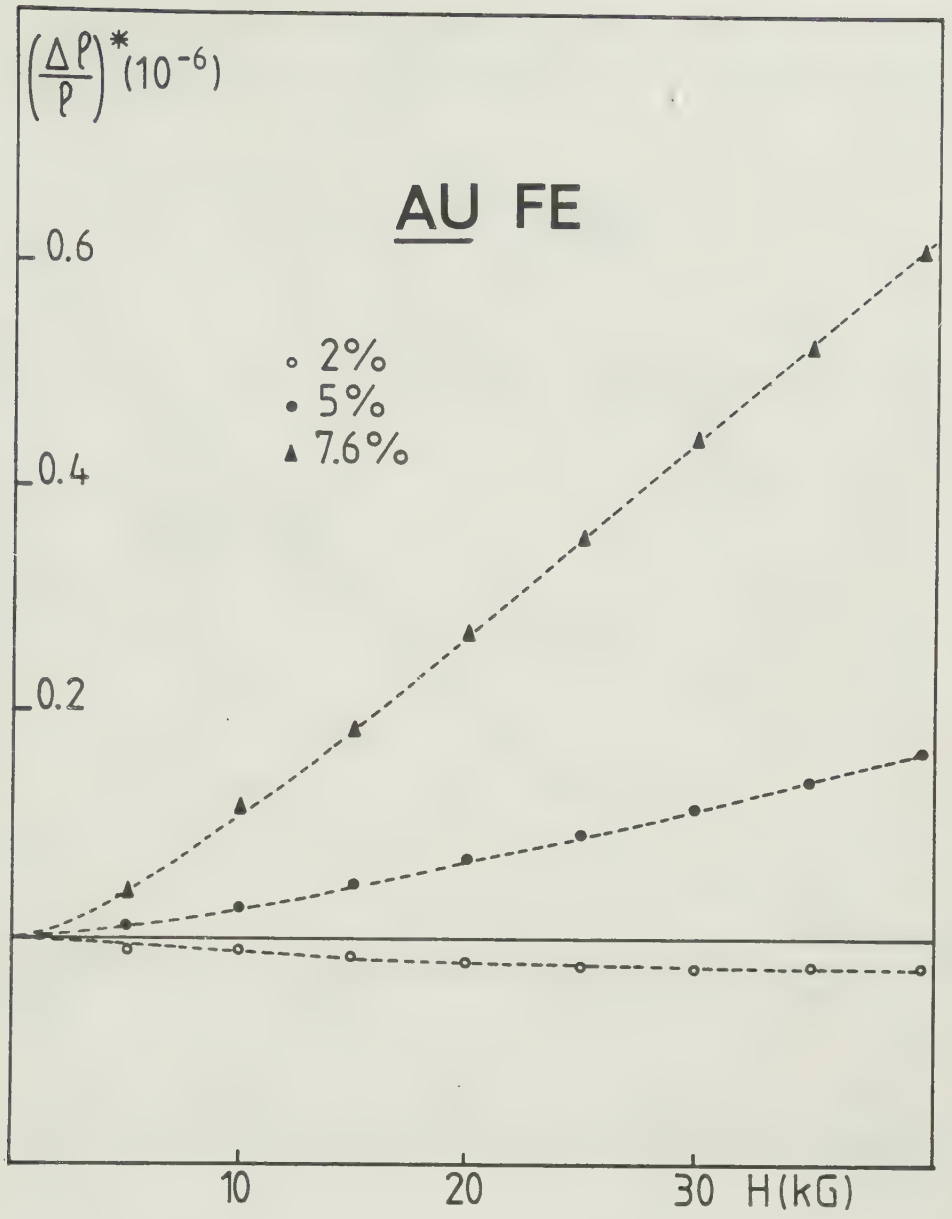


Figure 39 : Magnétostriction de Forme des polycristaux $Au_{1-x}Fe_x$ à T = 4.2 K

3 - 1 - 1 - 2 - Magnétostriction de Volume

La dépendance en concentration de l'effet de volume (figure 40) se présente de façon très différente de celle de l'effet de forme (figure 39).

Il n'est pas impossible d'envisager une superposition de plusieurs effets, comme pour CuMn, donnant lieu à l'apparition d'un maximum, à H donné, pour une concentration de l'ordre de 8 %.

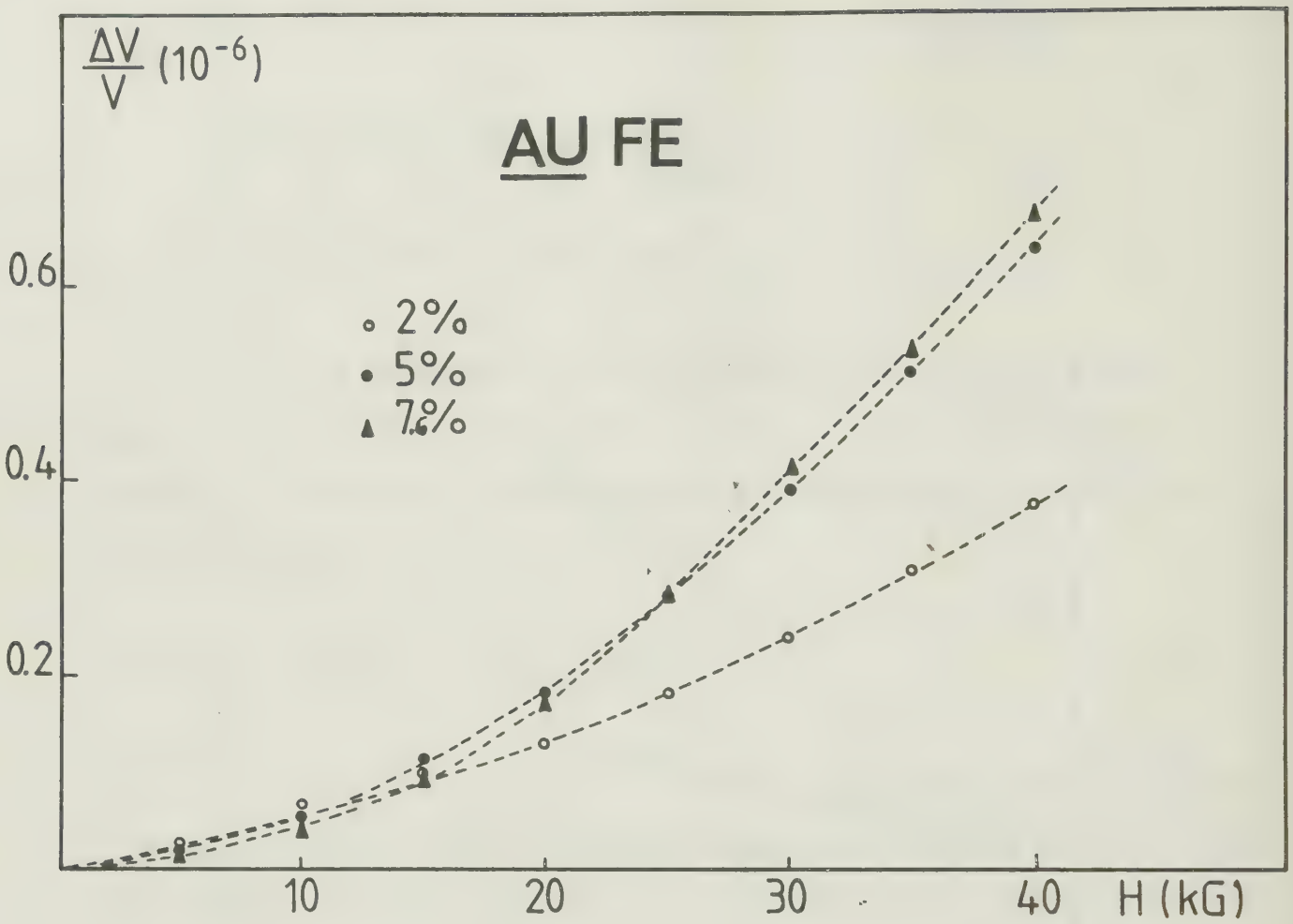


Figure 40 : Magnétostriction de Volume des polycristaux $Au_{1-x}Fe_x$ à T = 4.2 K

3 - 1 - 2 - Alliage "haute concentration"

Nous avons également mesuré la magnétostriction d'un alliage AuFe de concentration 14 % (figure 41)

Le comportement de l'effet observé est,de façon évidente,plus proche de celui d'un système ferromagnétique ; les phénomènes d'hystérésis sont alors clairement visibles, l'effet de magnétostriction s'annulant lors de la montée ou de la descente en champ pour des valeurs de champ appliqué $\pm h_0$ (avec $h_0 \simeq 0.8$ kG) ;

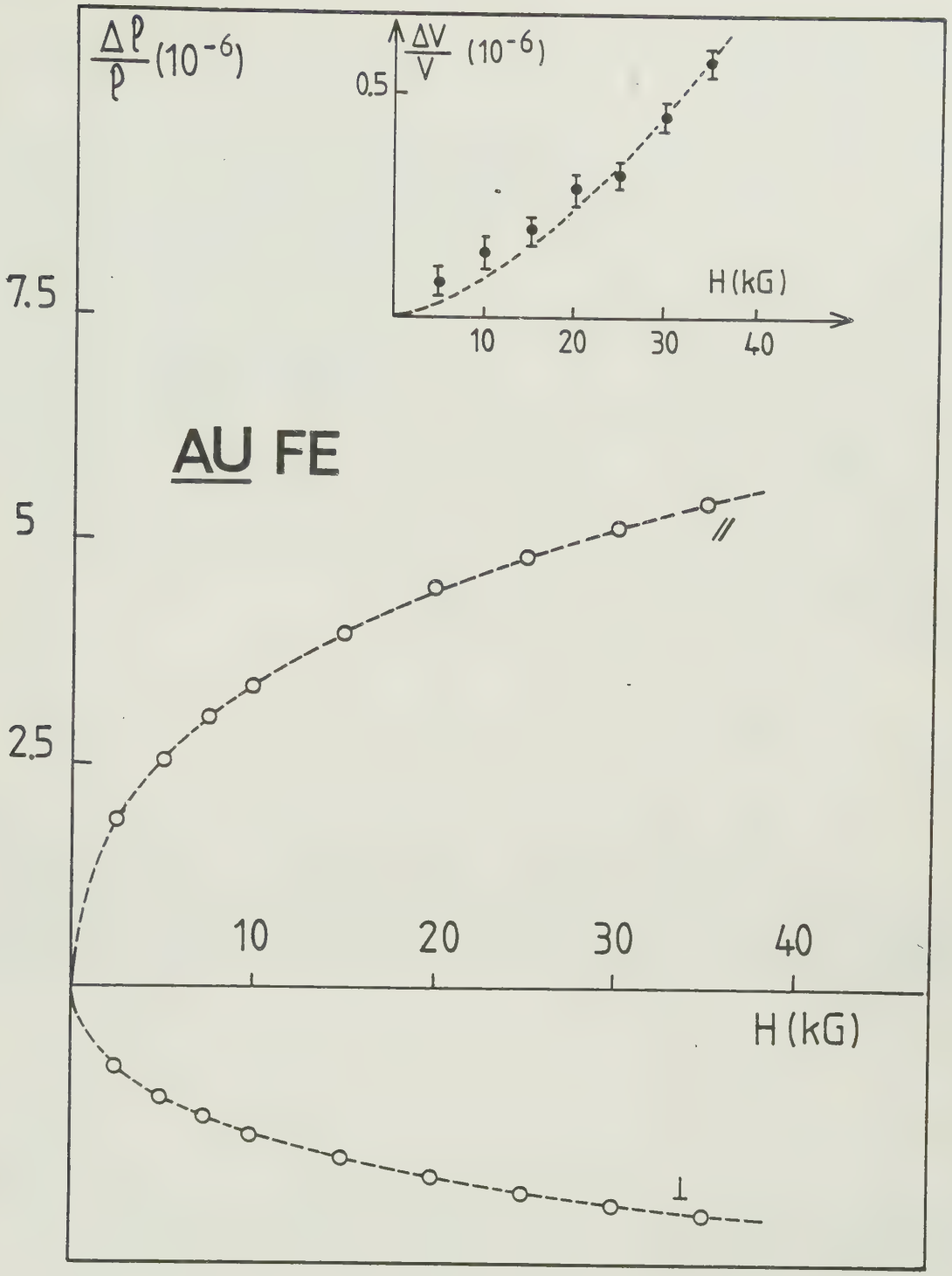


Figure 41 : Magnétostriction longitudinale et transverse du polycristal AuFe, c = 14 %, à T = 4.2 K.
En encart : terme de Volume

l'effet de forme, à cette concentration, devient nettement plus important en module que l'effet de volume qui reste de l'ordre de grandeur de ceux qui sont observés pour les alliages "basse concentration".

3 - 2 - Discussion

La présence d'un effet de forme dans AuFe constitue l'une des première preuves très nette de la présence de couplage spin-orbite sur les impuretés de Fer dans l'Or. On peut envisager un certain nombre de mécanismes pour expliquer cet effe tout d'abord un terme à un ion (linéaire en c) de même type que dans les alliages dilués de terres rares où dans PdCo, par interaction directe des atomes de Fe avec le réseau ; ensuite, un certain nombre d'interactions entre atomes de Fer, (donnant lieu plutôt à une dépendance en c^2). Le moment moyen $\langle\mu\rangle$ par atome n'étant pas, à la différence de CuMn, indépendant de la concentration, il est nécessaire de partir de la relation approchée :

$$\left(\frac{\Delta\ell}{\ell}\right)^{*} = \alpha \langle\mu\rangle^2 c + \beta \langle\mu\rangle^2 c^2 \qquad (75)$$

Nous avons utilisé les résultats de Smit et ses collaborateurs [47] pour évaluer $\langle\mu\rangle$ (H) pour chaque concentration et nous avons pu déduire de ces résultats et de nos mesures la variation de $\frac{1}{\langle\mu\rangle^2 c} \frac{\Delta\ell^{*}}{\ell}$ que nous présentons sur la figure 42.

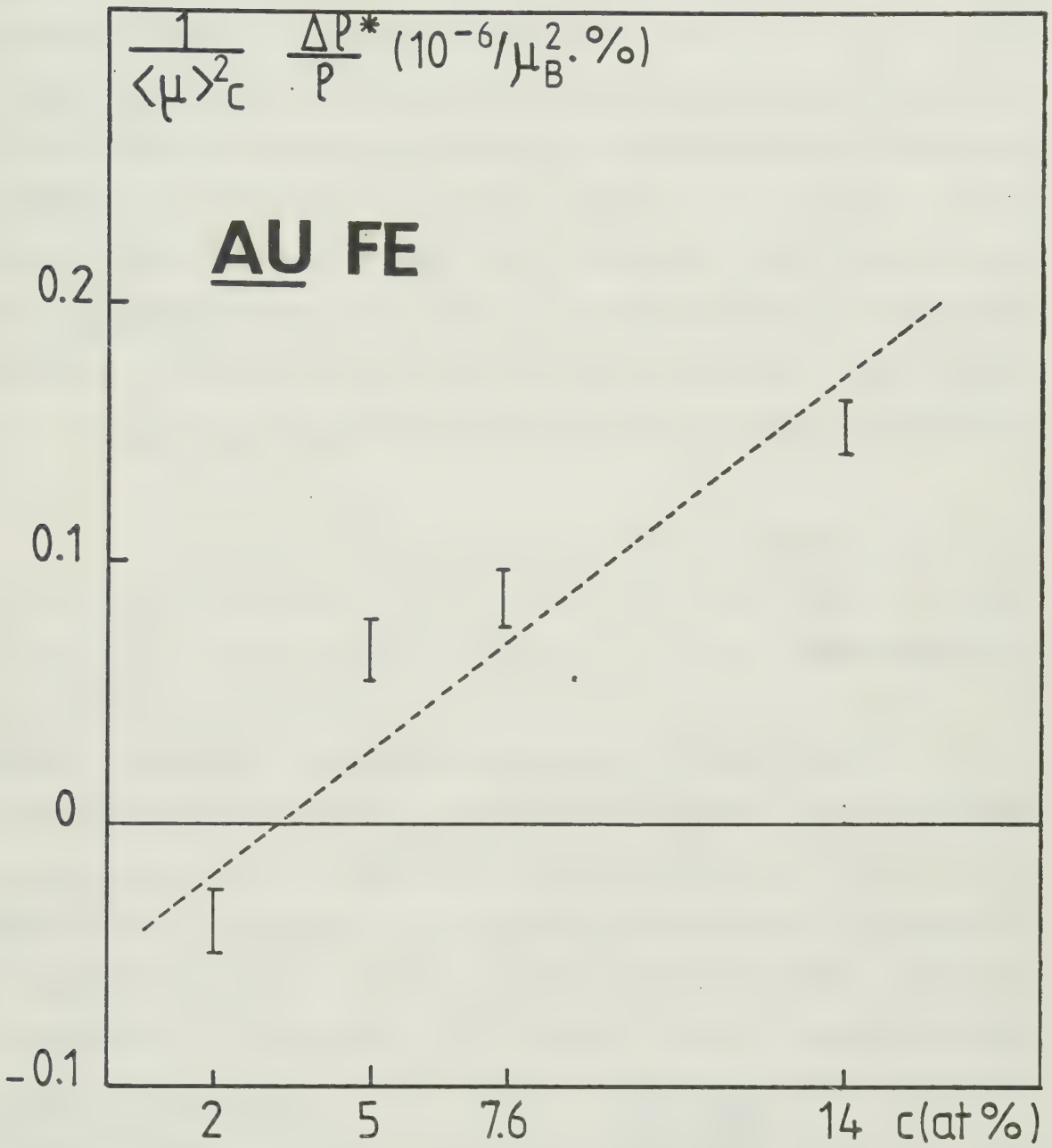


Figure 42 : Dépendance en concentration de la magnétostriction "réduite" de forme $\frac{1}{\langle\mu\rangle^2_c}\ \frac{\Delta\ell^*}{\ell}$ des polycristaux AuFe à T = 4.2 K et H = 40 kG

Nous constatons que la relation (75) est vérifiée approximativement, mê pour c = 14 %. A un petit terme négatif en c, que nous attribuons à l'effet à un ion décrit plus haut, se superpose un terme important en c^2 qui peut lui-même être la superposition de plusieurs contributions : interaction pseudo-dipolaire, interaction dipole-dipole magnétique ou interaction Dzyaloshinsky-Moriya (avec 3 atomes de Fer) ; néanmoins cette dernière parait, au vu des résultats sur CuMnAu (voir par graphe suivant), devoir donner des effets très petits. Par ailleurs, Fert et Levy ayant montré [11] la prédominance sur l'interaction dipole-dipole de l'interaction pseudo-dipolaire, nous pensons que cette dernière pourrait être, en grande partie, à l'origine de cet important terme de forme positif.

4 - ALLIAGE CuMnAu

Dans le but de tester plus directement la présence ou l'absence de termes de couplage magnéto-élastiques issus de l'interaction Dzyaloshinsky-Moriya, nous avons mesuré la magnétostriction d'un alliage dilué $Cu_{0.90}Mn_{0.05}Au_{0.05}$; l'introduction d'impuretés non-magnétiques avec couplage spin-orbite augmente fortement le champ d'anisotropie comme le montrent de récents résultats d'aimantation de Préjean, Joliclerc et Monod [48] ; Fert et Levy [10] ont proposé une interprétation à partir de l'interaction D.M. induite par les impuretés d'Or ; cette interaction, comme nous l'avons décrite au chapitre 1,est susceptible de donne naissance à un terme anisotrope dans la magnétostriction.

Alors que l'effet de forme était rigoureusement nul dans les alliages CuMn, nous avons observé dans CuMnAu une légère contribution anisotrope, négative ($\frac{\Delta \ell}{\ell}_{\parallel} - \frac{\Delta \ell}{\ell}_{\perp} < 0$), mais de module très faible par rapport à l'effet de volume, de sorte qu'il est difficile d'en tirer la moindre conclusion quantitative sans ambiguité. Il est donc difficile d'évaluer avec précision le poids de l'interaction

D.M. dans le couplage magnéto-élastique de ces systèmes, mais nous nous proposons dans le futur de continuer sur cette voie (par exemple avec des alliages CuMnPt) car la magnétostriction est l'une des rares techniques expérimentales qui sont susceptibles de proposer une évidence directe de la présence de l'interaction D.M.

5 - ALLIAGE AgMn

5 - 1 - Résultats expérimentaux

Nous nous attendons ici à des résultats comparables à ceux de CuMn, en particulier à l'absence d'effet de forme. C'est effectivement le résultat que nous avons obtenu, l'effet de volume (figure 43) est du même ordre de grandeur que celui des autres verres de spin.

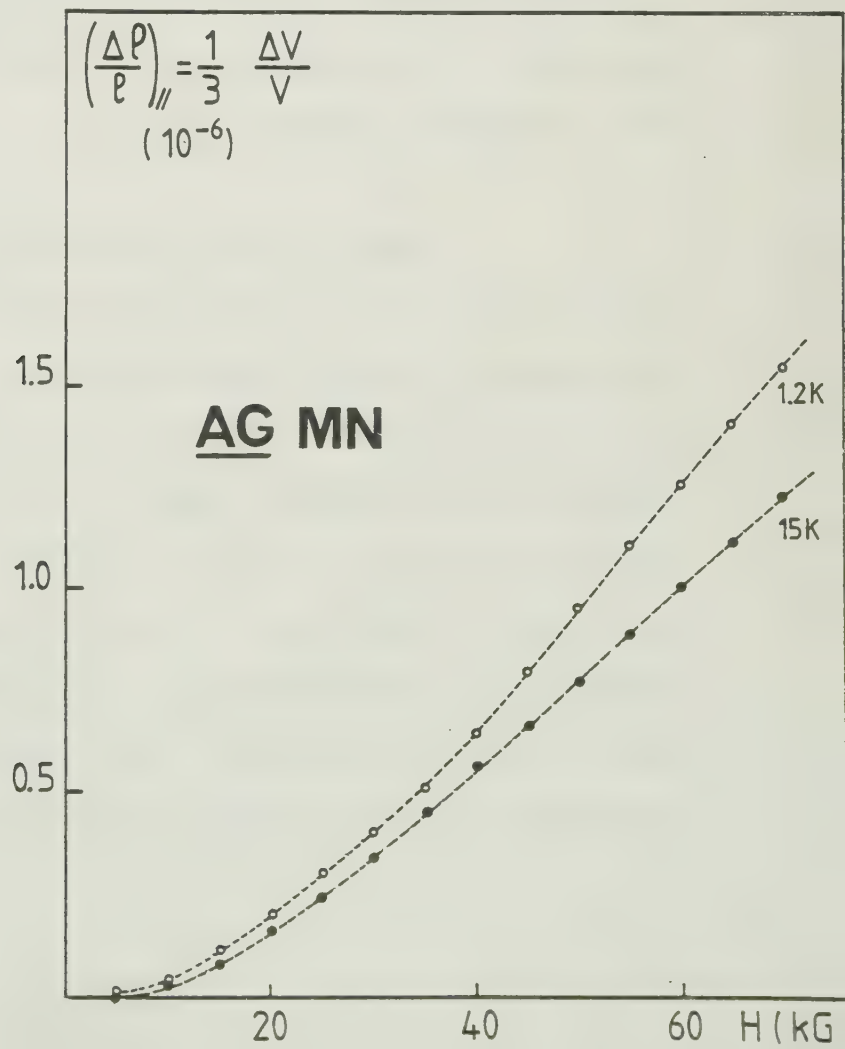


Figure 43 : Magnétostriction isotrope du polycristal AgMn, c = 2.5 %

Notons également la similitude de l'effet observé à 15 K, dans la zone paramagnétique, bien qu'il y ait une petite différence de pente dans la région linéaire, au delà de H = 40 kG.

5 - 2 - Comparaison avec les résultats de dépendance en pression de la susceptibilit

Nous avons déjà évoqué la similitude de l'information physique fournie par la magnétostriction et par la dépendance en pression de la susceptibilité, ce qu apparaît très clairement dans la relation :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_{T,p} = -\left(\frac{\partial M}{\partial p}\right)_{T,H} \qquad (76)$$

En réalité, c'est une suite de désaccords entre les deux types de résultats sur les composés augmentés d'échange (voir chapitre 7) qui nous ont amenés à mesurer la magnétostriction dans AgMn, pour lequel nous possédons des résultats de susceptibilité sous pression de Schilling et ses collaborateurs [19], dans le but de constater si le non-respect de la relation (76) est ou non une propriété particulière des composés augmentés d'échange.

L'exploitation des résultats de Schilling [19] est délicate dans la mesure où les courbes expérimentales (pour des pressions différentes) y sont translatées les unes par rapport aux autres ; de plus, les résultats ont été obtenus à très bas champ (140 G) ; toute comparaison avec nos résultats est donc très difficile mais nous pouvons néanmoins conclure qu'il est impossible d'obtenir un accord dans la région verre de spin et dans la région paramagnétique simultanément, ce qui semble indiquer que la relation (76) ne s'applique pas systématiquement dans n'importe quel système magnétique ; nous verrons au chapitre 7 que le désaccord quantitatif (il ne s'agit malgré tout que de facteurs allant de 1 à 3 entre les deux effets) observé pour AgMn se retrouve dans les composés augmentés d'échange.

6 - CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES DE TRAVAIL

Les divers résultats sur les verres de spin que nous avons obtenus montrent avant tout, mais ceci n'est pas nouveau dans ces systèmes, la difficulté de donner une image satisfaisante des diverses interactions qui y interviennent. Toutefois, la présence d'un effet de forme dans AuFe (et son absence dans CuMn et AgMn) constitue un résultat très intéressant, dans la mesure où nous disposons d'une évidence expérimentale directe de la présence de couplage spin-orbite sur le Fer dans l'Or. Enfin, le faible niveau des effets observés sur l'ensemble des verres de spin rend plus délicate toute étude quantitative dans ces systèmes.

Une série de mesures détaillées sur des monocristaux, de part et d'autre de T_g afin de déceler quels sont les effets spécifiques aux verres de spin, l'étude plus détaillée de divers alliages CuMnAu et CuMnPt, constituent des perspectives de travail intéressantes pour une réelle compréhension des phénomènes magnéto-élastiques dans ces systèmes.

CHAPITRE 7 : COMPOSES AUGMENTES D'ECHANGE

I - INTRODUCTION

2 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

2 - 1 - YCo_2 polycristallin

2 - 2 - $TiBe_2$ polycristallin

2 - 3 - Y_4Co_3 polycristallin

2 - 3 - 1 - Effet de volume

2 - 3 - 2 - Effet de forme

3 - COMPARAISON DE NOS RESULTATS DE MAGNETOSTRICTION ET DES RESULTATS DE DEPENDANCE EN PRESSION DE LA SUSCEPTIBILITE

4 - DISCUSSION

1 - INTRODUCTION

Les composés augmentés d'échange font l'objet d'un nombre considérable d'investigations par diverses techniques et présentent des propriétés d'un grand intérêt expérimental et théorique. Nous avons étudié 3 composés : YCo_2, Y_4Co_3 et $TiBe_2$; outre la contribution que nos résultats de magnétostriction peuvent apporter, en liaison avec d'autres expériences, à la compréhension de la physique de ces systèmes, leur étude est intéressante dans le cadre de ce travail dans la mesure où il est clairement établi que ce sont des effets de bande qui sont à l'origine du magnétisme, tout du moins pour YCo_2 et $TiBe_2$; la susceptibilité χ y est forte, et croît avec la température (jusqu'à une certaine valeur) ; il est possible de dire que ces composés présentent des propriétés qui montrent qu'ils sont proches d'un comportement ferromagnétique. Dans Y_4Co_3, les effets de bande se combinent à la présence de moments localisés, ce qui se traduit très précisément dans la magnétostriction par l'apparition d'un terme de forme ; nous avons, sur ce composé, développé également[57] une série de mesures de résistivité, magnétorésistance et chaleur spécifique, confirmant entre autres l'existence d'une transition vers un état supraconducteur à $T \simeq 2{,}5$ K.[58].

Il faut remarquer que la difficulté de préparation de ces échantillons est importante, de sorte qu'il est possible d'invoquer leur qualité lors de la comparaison avec d'autres résultats obtenus à partir d'échantillons différents.

2 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

2 - 1 - YCo_2 polycristallin

La magnétostriction de YCo_2 est parfaitement isotrope ($\frac{\Delta \ell}{\ell}_{\parallel} = \frac{\Delta \ell}{\ell}_{\perp}$) ; elle présente un comportement caractéristique d'un système paramagnétique, avec une dépendance en H^2 très nette jusqu'à 50 kG (Figure 44). Nous observons une décroissance avec la température, mais de faible ampleur. Enfin, l'effet observé est assez important ($\approx 8 \cdot 10^{-6}$ à 70 kG) et ne présente aucun signe de tendance à la saturation.

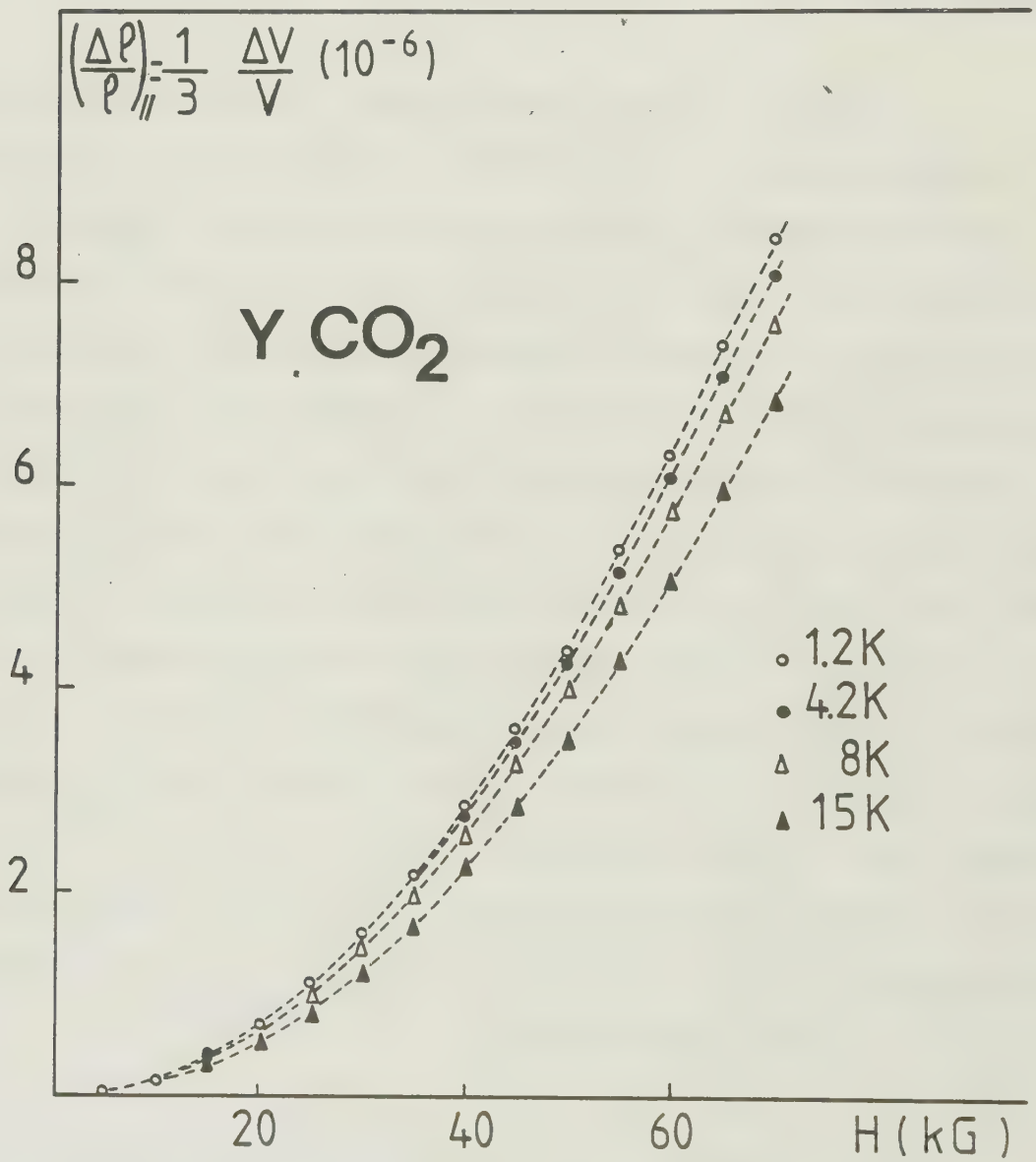


Figure 44 : Magnétostriction isotrope du polycristal YCo_2

2 - 2 - $TiBe_2$ polycristallin

Nous avons mesuré la magnétostriction longitudinale et transverse de $TiBe_2$. Les résultats obtenus (Figure 45) présentent beaucoup d'analogie avec ceux de YCo_2.

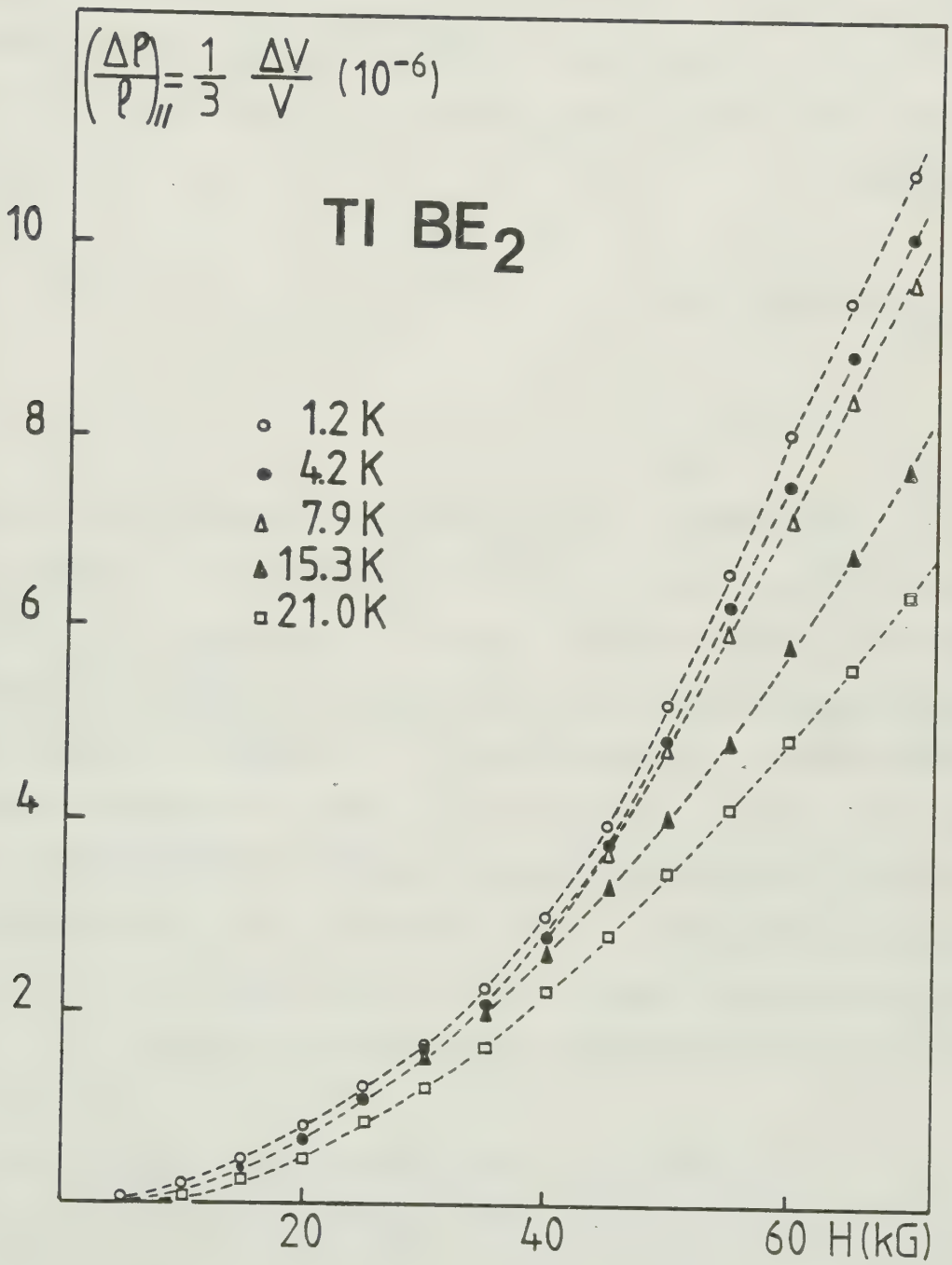


Figure 45 : Magnétostriction isotrope du polycristal $TiBe_2$

Il n'y a aucun effet de forme, la dépendance en température n'est pas nulle, mais très faible jusqu'à 8 K environ ; ensuite, l'effet décroît sensiblement avec la température.

Enfin, la dépendance en champ est pratiquement en H^2, même à fort champ, pour T > 15 K ; à basse température, il y a une déviation pour H > 50 kG ($\frac{\Delta \ell}{\ell}$ croît plus rapidement que H^2), ce qui est cohérent avec les résultats de susceptibilité[52] (M croît plus rapidement que H dans la même région de champ et température).

2 - 3 - Y_4Co_3 polycristallin

2 - 3 - 1 - Effet de volume

A l'opposé de YCo_2 et $TiBe_2$, le composé Y_4Co_3 présente de grandes différences entre la mesure en champ parallèle et la mesure en champ perpendiculaire. L'effet de volume (Figure 46) confirme l'existence d'un ordre magnétique déjà observé vers 6 K par Gratz et ses collaborateurs[49] d'une part et Berthet-Colominas et ses collaborateurs[50] d'autre part ; à la dépendance en H^2 à bas champ observé au-dessus de 8 K se substitue une dépendance linéaire pour T = 1.2 et 4.2 K, ce qui est caractéristique de la présence d'un ordre magnétique (voir PdCo, PdFe et AuFe, c = 14 %) ; néanmoins il n'y a pas de saturation à haut champ et à basse température malgré l'ordre magnétique, ce qui prouve l'existence d'une forte susceptibilité dans cette région également.

La décroissance de l'effet observé quand la température s'élève est très importante, ce qui est en parfait accord avec la décroissance de la

susceptibilité initiale observée par Gratz[49].

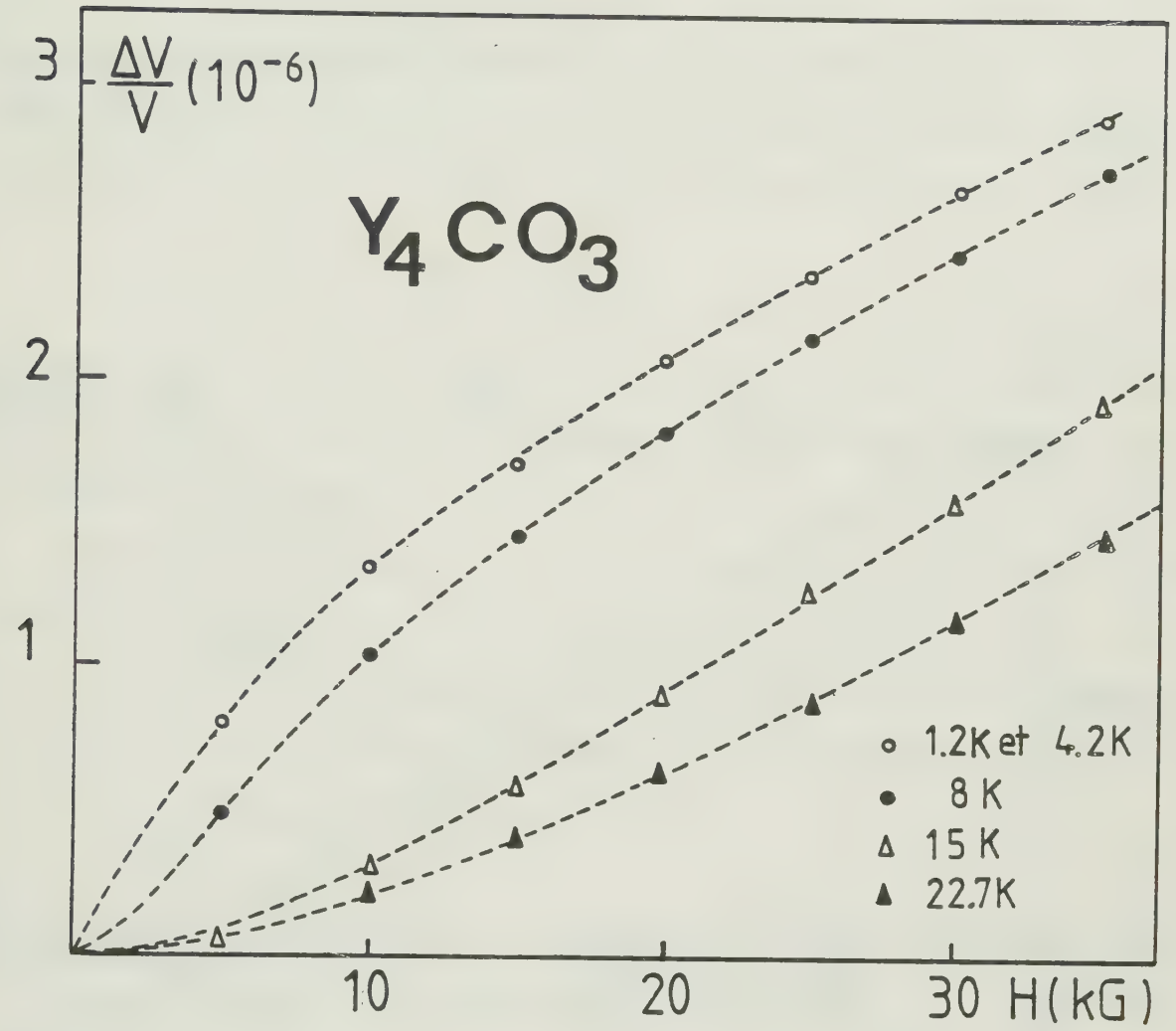


Figure 46 : Magnétostriction de Volume du polycristal Y_4Co_3

2 - 3 - 2 - Effet de forme

L'originalité de Y_4Co_3 par rapport aux deux autres composés que nous avons étudiés est la présence d'un effet de forme de même ordre de grandeur que

l'effet de volume, mais négatif et présentant une dépendance en température tout-à-fait différente (Figure 47).

A bas champ, on retrouve exactement le même type de dépendance en température que pour l'effet de volume, avec une variation en H à basse température

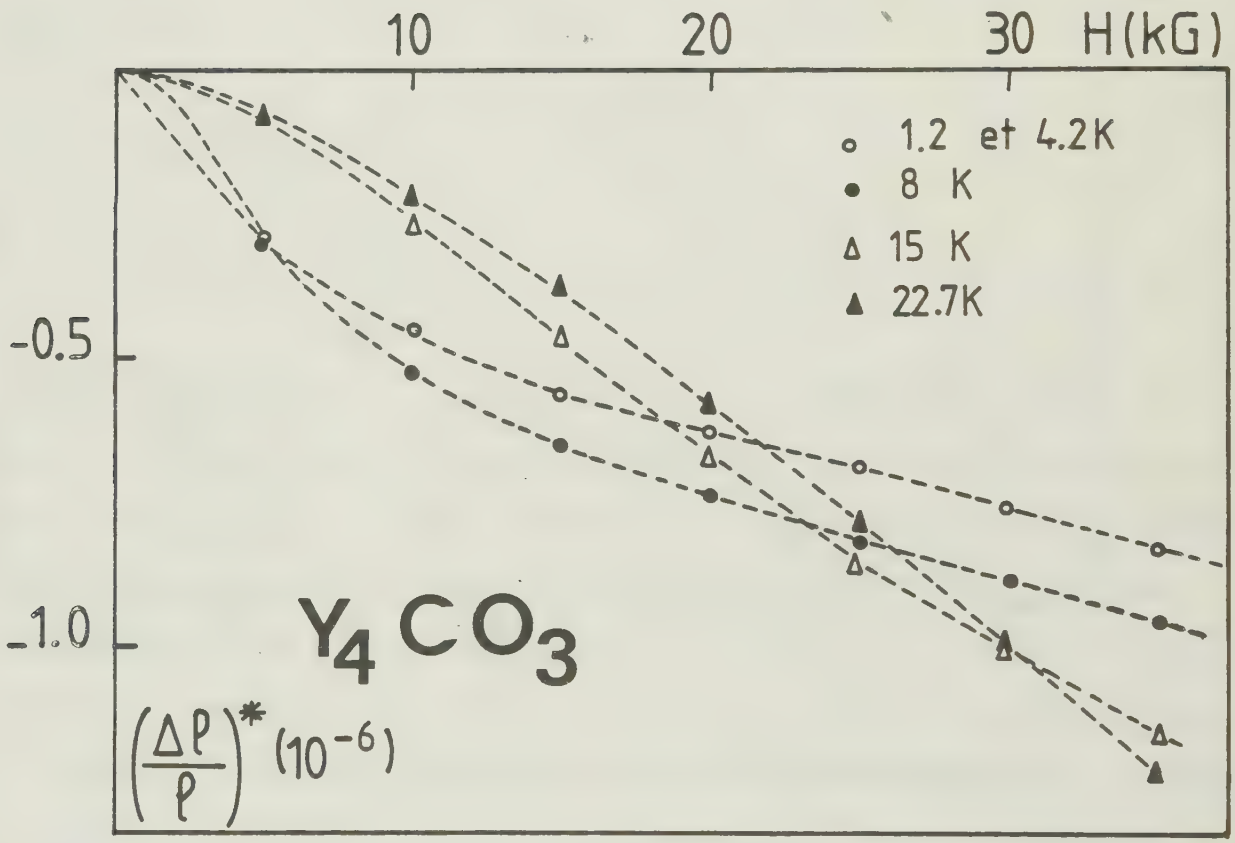


Figure 47 : Magnétostriction de Forme du polycristal Y_4Co_3

et en H^2 à haute température, ainsi qu'une décroissance avec la température ; mais quand le champ extérieur augmente, il y a croisement des différentes courbes pour donner à 40 kG une croissance très nette de l'effet avec la température. On peut remarquer, en comparant les figures 46 et 47, que, à une température donnée, les dépendances en champ des termes de volume et de forme sont similaires, mais le rapport forme/volume croît fortement quand la température augmente.

Nous avons déjà vu au cours de ce travail que la manifestation par un système d'un effet de magnétostriction de forme était toujours corrélée à la présence de magnétisme orbital ; si la présence de moments localisés a été clairement établie[49], nos résultats de magnétostriction peuvent être considérés comme la confirmation de l'existence d'effets de type orbital sur les sites de Co, comme l'ont montré les résultats de résonance magnétique nucléaire de Figiel et ses collaborateurs[51]. La dépendance en température de l'effet de forme semble indiquer que le rapport de la susceptibilité orbitale à la susceptibilité de spin croît quand la température croît.

3 - COMPARAISON DE NOS RESULTATS DE MAGNETOSTRICTION ET DES RESULTATS DE DEPENDANCE EN PRESSION DE LA SUSCEPTIBILITE.

En travaillant, en première approximation, avec une susceptibilité χ indépendante de la température, la relation de Maxwell (76) permet d'obtenir une estimation de $\frac{\partial \chi}{\partial p}$ soit à partir des résultats de magnétostriction, soit directement par des mesures de susceptibilité sous pression. Nous pouvons comparer les différents résultats obtenus dans YCo_2, $TiBe_2$ et Pd pur.

$\frac{\partial\chi}{\partial p}$	D'après nos résultats de magnétostriction à 30kG	D'après des mesures directes
YCo_2	$-1.4 \cdot 10^{-6}$ (T=1,2 K)	$-0.14 \cdot 10^{-6}$ (a) (T = 40 K) (H = 30 kG)
$TiBe_2$	$-3.4 \cdot 10^{-6}$ (T=1,2 K)	$-1.36 \cdot 10^{-6}$ (b) (T = 4,2 K) (H ≃ 20 kG)
Pd	$-0.017 \cdot 10^{-6}$ (c) (T=4.2 K)	$-0.009 \cdot 10^{-6}$ (b) (T = 4.2 K) (H ≃ 30 kG)

Tableau 8 : Estimation de $\frac{\partial\chi}{\partial p}$ (en $emu.g^{-1}\ kbar^{-1}$)

(a) d'après Voiron, ref. (20)
(b) d'après Schilling, ref. (24)
(c) d'après Keller, ref. (43)

Il est clair que l'estimation obtenue à partir des résultats de magnétostriction est nettement trop importante : si l'accord est réalisé en signe, un facteur 2,5 environ existe en module, dans les trois cas (en effet, il faut remarquer que le résultat de Voiron a été obtenu à 40 K ; si l'on extrapole les résultats de magnétostriction jusqu'à 40 K, on obtient une valeur de $\frac{\partial\chi}{\partial p}$ de l'ordre de $-0.4 \cdot 10^{-6}$ pour YCo_2 à 40 K). Nous n'avons pas d'explication satisfaisante à ce phénomène ; les erreurs expérimentales systématiques semblent exclues, car les résultats proviennent de différents auteurs (Voiron[20] et Schilling[24] pour la susceptibilité, Keller[43] pour Pd, et ce travail, pour la magnétostriction), mais ceci ne nous permet pas d'en déduire immédiatement que la relation (76) n'est pas vérifiée dans ces systèmes, ne serait-ce qu'à cause des difficultés de préparation des échantillons que nous avons déjà évoquées. Nous nous proposons d'élucider dans l'avenir ce point délicat en collaborant avec le Dr. Schilling afin de pouvoir obtenir une série de mesures dans les mêmes gammes de champ et température et sur les mêmes échantillons.

4 - DISCUSSION

Nous avons observé très nettement une variation en température de la magnétostriction mais son signe est en apparente contradiction avec les résultats de susceptibilité ; celle-ci, en effet, croît avec T, ce qui est en cohérence avec l'idée qu'une dilatation du réseau rétrécit la largeur de la bande d, et donc fait croître le facteur d'augmentation.

D'après une expression de l'énergie libre donnée par Belov[59], il est possible de déduire la relation

$$\frac{\partial \operatorname{Ln} \chi}{\partial \operatorname{Ln} V} = \frac{V}{V_o - V} \qquad (77)$$

ce qui se traduit également par une égalité très simple :

$$\chi(V - V_o) = K \qquad (78)$$

le volume V_o étant un volume critique qui correspond à l'apparition du ferromagnétisme. A l'aide de ces relations, il est aisé de conclure que les composés YCo_2 et $TiBe_2$ ont un volume qui ne diffère que de quelques pour cents de leur volume critique V_o. En outre, la relation (77) montre que la variation de la susceptibilité avec la température est tout à fait générale, le volume V_o étant lui-même fonction de T ; de récents résultats de Giorgi et ses collaborateurs[53] ont montré qu'en dopant le composé $TiBe_2$ avec des impuretés de Cuivre, ce qui a pour effet d'augmenter le paramètre de réseau au fur et à mesure que la concentration de cuivre x augmente, on assistait à l'apparition du ferromagnétisme, ce qui est bien représenté par l'image simple que nous venons de présenter. Ici encore, nous nous proposons de compléter ce travail, en particulier avec des mesures de magnétostriction sur ces systèmes $TiBe_{2-x}Cu_x$.

La compréhension des phénomènes est très délicate dans ces composés augmentés d'échange, mais nous retiendrons la grande similitude des résultats sur YCo_2 et $TiBe_2$ où la magnétostriction est isotrope, varie approximativement en H^2, et est -faiblement mais sans discussion possible - décroissante avec la température. Dans Y_4Co_3 enfin, l'existence de moments localisés entraine l'apparition d'un terme de forme, mais la coexistence des deux types d'effets rend la compréhension des phénomènes encore plus délicate.

CONCLUSION

Ce travail nous a permis de dégager un certain nombre de résultats très nets sur les différentes interactions qui entrent en jeu dans le couplage magnéto-élastique, celles-ci étant de trois types : effets à un ion, à plusieurs ions (interactions entre ions magnétiques), et effets de bande.

Avant que ne commence ce travail, l'interaction avec le réseau dans les alliages dilués de terres rares dans les métaux cubiques était très mal connue : pour les paramètres d'interaction sans déformation (champ cristallin), les valeurs proposées par différents auteurs se situaient dans une gamme très étendue ; pour les paramètres avec déformation (coefficients magnéto-élastiques) seuls quelques résultats de RPE permettaient de donner une idée qualitative dans quelques systèmes.

Nous avons pu, d'une part, déterminer sans ambiguité, parmi les différents résultats existants, des valeurs de paramètres de champ cristallin en accord avec l'ensemble des données expérimentales ; ensuite ce travail a permis, pour la première fois, de donner une estimation quantitative précise des coefficients de couplage magnéto-élastique dans les diverses matrices étudiées : Ag, Au, LaAg et YPd_3. Les terres rares diluées dans l'argent présentent un comportement particulier,

dans la mesure où les effets de forme observés sont de même signe selon les axes cristallins <001> et <111> ; ce résultat, en contradiction avec les prédictions d'un modèle de charges ponctuelles, peut trouver son explication dans un modèle où les électrons d jouent un rôle de relai entre la couche 4f et le réseau.

La confirmation de l'existence d'un moment orbital sur les impuretés de Co dans PdCo, par comparaison aux résultats sur PdFe, est le résultat le plus important de l'étude de la magnétostriction dans les alliages d'impuretés de transition dans le Palladium.

Une première étude de la magnétostriction dans les verres de spin a permis d'apporter une preuve directe de l'existence de couplage spin-orbite sur les atomes de Fe dans AuFe, grâce à l'existence d'un terme anisotrope ; par contre, aucune contribution de ce type n'a été décélée dans CuMn et AgMn. Un certain nombre d'interactions peuvent être à l'origine d'un couplage magnéto-élastique dans les verres de spin (outre des termes à un ion dans AuFe, citons l'interaction RKKY, l'interaction pseudo-dipolaire et l'interaction Dzyaloshinsky-Moriya) et une étude plus détaillée permettra certainement de déterminer leurs poids respectifs et de mieux comprendre leurs caractéristiques.

Enfin, les résultats sur les composés augmentés d'échange où ce sont des effets de bande qui sont à l'origine des phénomènes observés (superposés à du magnétisme localisé pour Y_4Co_3) : de forts effets de volume variant rapidement avec la température, apportent des éléments intéressants pour la compréhension des phénomènes magnétiques et, en particulier, sur le couplage entre magnétisme et volume. Mais, ici également, le sujet reste largement ouvert à d'autres développements.

REFERENCES

1. P. Morin et D. Schmitt, Phys. Rev. B 23 (5), 2278 (1981);
   D. Schmitt, Thèse d'Etat (Grenoble 1979)
2. P.J.W. Kikkert et B. Niesen, Phys. Rev. B 23 (5), 2126 (1981);
   P.J.W. Kikkert, Ph. D. Thesis (Groningen 1980)
3. M.T. Hutchings, Sol. State Physics, 16, 227 (1964)
4. K.R. Lea, M.J.M. Leask et W.P. Wolf, J. Phys. Chem. Solids, 23, 1381 (1962)
5. M. Borg, R. Buisson et C. Jacolin, Phys. Rev. B 1, 1917 (1970)
6. M. Blume et R. Orbach, Phys. Rev. 127, 1587 (1967)
7. P. Morin, J. Ronchy et E. du Tremolet de Lacheisserie, Phys. Rev. B 16, 3182 (1977)
8. D. Smith et J.H.M. Thornley, Proc. Phys. Soc. 89, 779 (1966)
9. J.S. Griffith dans "The theory of transition-metal ions", Cambridge Univ. Press (1961), appendice 2, Table A 19-
10. A. Fert et P.M. Levy, Phys. Rev. Letters, 44 (23), 1538 (1980) ;
    P.M. Levy et A. Fert, Phys. Rev. B 23 (9), 4667 (1981)
11. P.M. Levy et A. Fert, J. Appl. Phys. 52 (3), 1718 (1981)
12. G. Williams et L.L. Hirst, Phys. Rev. 185, 407 (1969)
13. D. Griffiths et B.R. Coles, Phys. Rev. Lett. 16, 1093 (1966)

14. A. Fert, R. Asomoza, D.H. Sanchez, D. Spanjaard et A. Friederich, Phys. Rev. B 16, 5040 (1977)

15. S. Oseroff, M. Passeggi, D. Wohlleben et S. Schultz, Phys. Rev. B 15, 1283 (197

16. D. Arbilly, G. Deutscher, E. Grunbaum, R. Orbach et J.T. Suss, Phys. Rev. B 12, 5068 (1975)

17. G.E. Barberis, J.F. Suassuna, C. Rettori et C.A. Pela, Solid State Comm. 23, 603 (1977)

18. C.A. Pela, G.E. Barberis, J.F. Suassuna et C. Retori, Phys. Rev. B 21 (1), 34 (1980)

19. U. Hardebusch, W. Gerhardt et J.S. Schilling, Phys. Rev. Lett. 44 (5), 352 (1980)

20. J. Voiron, Thèse d'Etat (Grenoble 1973)

21. B. Lüthi, AIP Conf. Proc. 34, 7 (1976) ;
B. Lüthi, M.E. Mullen, K. Andres, E. Bucher et J.P. Maita, Phys. Rev. B 8 (6) 2639 (1973) ;
M.E. Mullen, B. Lüthi, P.S. Wang, E. Bucher, L.D. Longinatti, J.P. Maita et H.R. Ott, Phys. Rev. B 10 (1), 186 (1974)

22. G. Lacueva,P.M. Levy, G. Creuzet, A. Fert et J.C. Ousset, Solid State Com. 38, 551 (1981)

23. H. Luft et K. Baberschke, J. Appl. Phys. 52 (3), 2095 (1981)

24. J.S. Schilling, à paraître dans "The Proceedings of the International Symposium on the Physics of Solids under high pressure", édité par J.S. Schilling et R.N.Shelton (North-Holland, Amsterdam, 1981)

25. A.J. Freemann et R.E. Watson, dans "Magnetism II.A", édité par G.T. Rado et H. Suhl (Academic, New York and London, 1965)

26. J.L. Deplante , Thèse d'Etat (Orsay 1969)

27. F.G. Gandra, C.A. Pela, G.E. Barberis, D. Davidov et C. Rettori, J. Mag. and Mag. Materials, 15-18, 1112 (1980)

28. J.F. Suassuna, G.E. Barberis, C. Rettori et C.A. Pela, Solid State Com., 22, 347 (1977)

29. C.A. Pela, J.F. Suassuna, G.E. Barberis et C. Rettori, Phys. Rev. B 23 (7) 3149 (1981)

30. J.M. Baker et D. Van Ormondt, J. Phys. C7, 2060 (1974)

31. H.C. Chow, Phys. Rev. B7 (7), 3404 (1973)

32. A.J. Freeman et R.E. Watson, Phys. Rev. 127, 2058 (1962)

33. H.E. Hoënig, C. Lingner, G. Binnig et J. Keller, J. Phys. F 7 (9), 1747 (1977)

34. P. Morin, Thèse d'Etat (Grenoble 1975)

35. W. Assmus, R. Takke, R. Sommer et B. Lüthi, J. Phys. C 11, L 575 (1978)

36. H.U. Häfner, H.W. Ludwigs, K. Nicholson et D. Wohlleben, Z. Phys. B, 42, 219 (1981)

37. A. Furrer et H.G. Purwins, J. Phys. C 9, 1491 (1976)

38. M. Kahayama, K. Kumagai, K. Asayama, I.A. Campbell, S. Sano, S. Kobayashi et J. Itoh, J. Phys. Soc. Japan 40, 429 (1976)

39. S. Senoussi, I.A. Campbell et A. Fert, Solid State Com. 21, 269 (1977)

40. H. Hölscher et J.J.M. Franse, J. Mag. and Mag. Mat. 15-18, 605 (1980)

41. E. Fawcett, D.B. Mc Whan, R.C. Sherwood et M.P. Sarachik, Solid State Com. 6, 509 (1968)

42. J. Grangle et W.R. Scott, J. Appl. Phys., 36, 920 (1965)

43. R. Keller, J. Ortelli et M. Peter, Phys. Lett. 31A (7), 376 (1970)

44. N. Niwa et M. Shimizu, à paraître

45. T. Tokunaga, M. Kohri, H. Kadomatsu et H. Fujiwara, J. Phys. Soc. Japan, 50 (5), 1411 (1981)

46. Voir entre autres, J.L. Tholence, Thèse d'Etat (Grenoble 1973) ; J.J. Préjean, Thèse d'Etat (Grenoble 1980)

47. J.J. Smit, G.J. Nieuwenhuys et L.J. de Jongh, Solid State Com. 32, 233 (1979)

48. J.J. Préjean, M.J. Joliclerc et P. Monod, J. de Physique, 41, 427 (1980)

49. E. Gratz, H.R. Kirchmayr, V. Sechovsky et E.P. Wohlfarth, J. Mag. and Mag. Mat. 21, 191 (1980)

50. C. Berthet - Colominas, J. Laforest, R. Lemaire, J. Pauthenet et J. Schweizer, Cobalt 39, 97 (1968)

51. H. Figiel, E. Gratz et C. Kapusta, à paraître dans J. Phys. F

52. Voir, par exemple, P. Monod, I. Felner, G. Chouteau et D. Shaltiel, J. Physique Lettres, 41, L 511 (1980)

53. A.L. Giorgi, B.T. Matthias, G.R. Stewart, F. Acker et J.L. Smith, Solid State Com. 32, 445 (1979)

54. M.H. de Jong, J. Bijvoet et P.F. de Châtel, à paraître dans les Proceedings de la Conférence de Champ Cristallin, Wroclaw (Pologne) (1981)

55. P. Pureur, G. Creuzet et A. Fert, idem à (54)

56. J.A. Khan et D. Griffiths, J. Phys. F, 8 (5), 763 (1978)

57. W. Cheng, G. Creuzet, P. Garoche, I.A. Campbell et E. Gratz, à paraître dans J. Phys. F

58. A. Kolodziejczyk, B.V.B. Sarkissian et B.R. Coles, J. Phys. F, 10, L 333 (1980)

59. K.P. Belov, "Magnetic Transitions", édité par Consultants Bureau, New York (19

APPENDICE A : Equivalents opérationnels des fonctions $C(\Gamma_\alpha,\ell,m)$

Dans le but d'éviter un certain nombre de recherches fastidieuses, nous rappelons ici la procédure classique de passage des fonctions $C(\Gamma_\alpha,\ell,m)$ à leurs équivalents opérationnels qui sont eux-mêmes fonction des opérateurs de Stevens O_ℓ^m. Il est important de noter que nous utilisons, dans ce travail, les opérateurs O_ℓ^m non normalisés tels qu'ils sont donnés par Hutchings [3], car ce sont ceux qui apparaissent le plus souvent dans la littérature, mais qu'il est utile de connaître les opérateurs normalisés $\tilde{O}_\ell^m$ tabulés par Smith et Thornley [8] pour établir les formules de passage que nous allons détailler maintenant.

A titre d'exemple, détaillons le calcul pour deux fonctions très utilisées : $C(\Gamma_{3g},2,\theta)$ et $C(\Gamma_{3g},4,\theta)$.

L'expression des fonctions C en fonction des harmoniques sphériques est donnée par Griffith [9] :

$$C(\Gamma_{3g},2,\theta) = Y_2^0 \qquad (A1)$$

Le passage à l'équivalent opérationnel se fait en remplaçant l'harmonique sphérique Y_ℓ^m par $s_\ell(J)\ \tilde{O}_\ell^m$ où $s_\ell(J)$ est le facteur de Stevens approprié et $\tilde{O}_\ell^m$ l'opérateur de Stevens normalisé de même indice [8], soit dans ce cas :

$$\alpha_J\ \frac{1}{2}\left[3J_z^2 - J(J+1)\right] = \frac{\alpha_J}{2}\ O_2^0 \qquad (A2)$$

De même, pour l'autre fonction :

$$C(\Gamma_{3g},4,\theta) = -\frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{3}} Y_4^0 + \frac{\sqrt{7}}{2\sqrt{6}} [Y_4^4 + Y_4^{-4}] \qquad (A3)$$

Soit, en équivalents opérationnels [8] :

$$\beta_J \left[\frac{-\sqrt{5}}{2\sqrt{3}} \frac{1}{8} O_4^0 + \frac{\sqrt{7}}{2\sqrt{6}} \left(\frac{35}{128}\right)^{1/2} [J_+^4 + J_-^4]\right] = -\beta_J \frac{\sqrt{5}}{16\sqrt{3}} [O_4^0 - 7\, O_4^4] \qquad (A4)$$

Nous donnons ci-dessous une table des équivalents opérationnels des principales fonctions utilisées dans ce travail :

FONCTIONS	EQUIVALENTS OPERATIONNELS
$C\ (\Gamma_{3g},2,\theta)$	$\frac{1}{2} \alpha_J O_2^0$
$C\ (\Gamma_{3g},2,\varepsilon)$	$\frac{\sqrt{3}}{2} \alpha_J O_2^2$
$C\ (\Gamma_{5g},2,1)$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} \alpha_J [J_z J_- + J_- J_z]$
$C\ (\Gamma_{5g},2,0)$	$\frac{\sqrt{3}}{4} \alpha_J [J_+^2 - J_-^2] = \frac{i\alpha_J}{2\sqrt{3}} [3J_{III}^2 - J(J+1)]$
$C\ (\Gamma_{5g},2,-1)$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} \alpha_J [J_z J_+ + J_+ J_z]$
$C\ (\Gamma_{3g},4,\theta)$	$-\beta_J \frac{\sqrt{5}}{16\sqrt{3}} [O_4^0 - 7\, O_4^4]$
$C\ (\Gamma_{3g},4,\varepsilon)$	$\frac{\sqrt{5}}{16} \beta_J [\{7J_z^2 - J(J+1) - 5\} (J_+^2 + J_-^2) + (J_+^2 + J_-^2) \{...\}]$
$C\ (\Gamma_{5g},4,0)$	$\frac{\sqrt{5}}{16} \beta_J [\{7J_z^2 - J(J+1) - 5\} (J_+^2 - J_-^2) + (J_+^2 - J_-^2) \{...\}$
$C\ (\Gamma_1,4,1)$	$\frac{\sqrt{7}}{16\sqrt{3}} \beta_J [O_4^0 + 5\, O_4^4]$
$C\ (\Gamma_1,6,1)$	$\frac{1}{32\sqrt{2}} \gamma_J [O_6^0 - 21\, O_6^4]$

APPENDICE B : CALCUL DES V_i^j DANS UN MODÈLE DE CHARGES PONCTUELLES

L'énergie d'interaction d'un électron en $\vec{r}(r,\theta,\phi)$ et d'un ensemble de charges q_i en $\vec{R}_i(R_i,\theta_i,\phi_i)$ est :

$$V(r,\theta,\phi) = \sum_i \frac{-eq_i}{\|\vec{r}-\vec{R}_i\|}$$

$$= -e \sum_i q_i \sum_\ell \frac{r^\ell}{R_i^{\ell+1}} \sum_{m,t} \frac{4\pi}{2\ell+1} Z^t_{\ell m}(\theta_i,\phi_i) Z^t_{\ell m}(\theta,\phi) \qquad (B1)$$

où les $Z^t_{\ell m}$ sont définis à partir des harmoniques sphériques par :

$$t = 0 \qquad Z^0_{\ell 0} = Y^0_\ell \qquad (B2)$$

$$t = c \qquad Z^c_{\ell m} = \frac{1}{\sqrt{2}} [Y^{-m}_\ell + (-)^m Y^m_\ell] \qquad (B3)$$

$$t = s \qquad Z^s_{\ell m} = \frac{i}{\sqrt{2}} [Y^{-m}_\ell - (-)^m Y^m_\ell] \qquad (B4)$$

On peut écrire, en utilisant les notations de Hutchings [3] :

$$V(r,\theta,\phi) = \sum_{\ell,m,t} r^\ell \gamma^t_{\ell m} Z^t_{\ell m}(\theta,\phi) \qquad (B5)$$

où les $\gamma^t_{\ell m}$ dépendent de la position des q_i par :

$$\gamma^t_{\ell m} = -e \sum_i q_i \frac{4\pi}{2\ell+1} \frac{Z^t_{\ell m}(\theta_i,\phi_i)}{R_i^{\ell+1}} \qquad (B6)$$

Quand on déforme le réseau on peut écrire, au premier ordre :

$$V(r,\theta,\phi) = V_{st} + \sum_{\alpha,\beta} \frac{\partial V}{\partial \sigma(\Gamma_\alpha,\beta)} \sigma(\Gamma_\alpha,\beta) \qquad (B7)$$

où l'on a :

$$\frac{\partial V}{\partial \sigma(\Gamma_\alpha,\beta)} = \sum_{\ell,m,t} r^\ell Z^t_{\ell m}(\theta,\phi) \frac{\partial \gamma^t_{\ell m}}{\partial \sigma(\Gamma_\alpha,\beta)} \tag{B8}$$

Car seuls les $\gamma^t_{\ell m}$ dépendent des $\vec{R}_i$, donc des déformations $\sigma(\Gamma_\alpha,\beta)$
On peut donc écrire :

$$V(r,\theta,\phi) = V_{st} + V_{OL} \tag{B9}$$

où l'énergie mangéto-élastique V_{OL} s'écrit :

$$V_{OL} = \sum_{\alpha,\beta} \sigma(\Gamma_\alpha,\beta) \sum_{\ell,m,t} r^\ell Z^t_{\ell m}(\theta,\phi) \frac{\partial \gamma^t_{\ell m}}{\partial \sigma(\Gamma_\alpha,\beta)} \tag{B10}$$

Or on définit les coefficients de couplage magnéto-élastiques $V(\Gamma_\alpha,\ell)$ par l'identité suivante, qui n'est autre que l'équation (6) du chapitre 1 :

$$V_{OL} = \sum_{\alpha,\ell,\beta} V(\Gamma_\alpha,\ell)\, C(\Gamma_\alpha,\ell,\beta)\, \sigma(\Gamma_\alpha,\beta) \tag{B11}$$

On obtient donc par identification :

$$\sum_{\ell} V(\Gamma_\alpha,\ell)\, C(\Gamma_\alpha,\ell,\beta) = \sum_{\ell,m,t} r^\ell Z^t_{\ell m}(\theta,\phi) \frac{\partial \gamma^t_{\ell m}}{\partial \sigma(\Gamma_\alpha,\beta)} \tag{B12}$$

Remarquons que l'on peut également obtenir l'expression des coefficients de champ cristallin en faisant la même démarche pour la partie de $V(r,\theta,\phi)$ sans déformation, V_{st}. Mais ce n'est pas ce calcul, du reste très classique, qui nous intéresse ici.

Le passage des fonctions $C(\Gamma_\alpha,\ell,\beta)$ aux harmoniques sphériques est donné par Griffith [9]. Il est alors aisé de démonter les relations suivantes entre les fonctions C et les fonctions Z.

$$C(\Gamma_{3g},2,\theta) = \left(\frac{4\pi}{5}\right)^{1/2} Z_{20} \tag{B13}$$

$$C\,(\Gamma_{3g},2,\varepsilon) = \left(\frac{4\pi}{5}\right)^{1/2} Z^{c}_{22} \tag{B14}$$

$$C\,(\Gamma_{5g},2,0) = \left(\frac{4\pi}{5}\right)^{1/2} i\, Z^{s}_{22} \tag{B15}$$

$$C\,(\Gamma_{5g},2,1) = \left(\frac{4\pi}{5}\right)^{1/2} \frac{1}{\sqrt{2}}\,[Z^{c}_{21} - i\, Z^{s}_{21}] \tag{B16}$$

$$C\,(\Gamma_{5g},2,-1) = \left(\frac{4\pi}{5}\right)^{1/2} \frac{1}{\sqrt{2}}[Z^{c}_{21} + i\, Z^{s}_{21}] \tag{B17}$$

Ce qui permet d'obtenir, pour les coefficients d'ordre 2, les cinq équations :

$$\left(\frac{4\pi}{5}\right)^{1/2} V\,(\Gamma_{3g},2) = r^2\, \frac{\partial \gamma_{20}}{\partial \sigma(\Gamma_{3g},\theta)} \tag{B18}$$

$$\left(\frac{4\pi}{5}\right)^{1/2} V\,(\Gamma_{3g},2) = r^2\, \frac{\partial \gamma^{c}_{22}}{\partial \sigma(\Gamma_{3g},\varepsilon)} \tag{B19}$$

$$\left(\frac{4\pi}{5}\right)^{1/2} iV\,(\Gamma_{5g},2) = r^2\, \frac{\partial \gamma^{s}_{22}}{\partial \sigma(\Gamma_{5g},0)} \tag{B20}$$

$$\left(\frac{4\pi}{5}\right)^{1/2} V\,(\Gamma_{5g},2) = \frac{r^2}{\sqrt{2}}\,\left[\frac{\partial \gamma^{c}_{21}}{\partial \sigma(\Gamma_{5g},1)} + i\,\frac{\partial \gamma^{s}_{21}}{\partial \sigma(\Gamma_{5g},1)}\right] \tag{B21}$$

$$\left(\frac{4\pi}{5}\right)^{1/2} V(\Gamma_{5g},2) = \frac{r^2}{\sqrt{2}}\,\left[\frac{\partial \gamma^{c}_{21}}{\partial \sigma(\Gamma_{5g},-1)} - i\,\frac{\partial \gamma^{s}_{21}}{\partial \sigma(\Gamma_{5g},-1)}\right] \tag{B22}$$

Bien évidemment, il suffit de l'une des deux équations (B18) ou (B19) pour obtenir V^{3}_{2} et de l'une des trois autres pour V^{5}_{2}.

Le reste du calcul consiste à déterminer les dérivées des fonctions $\gamma^{t}_{\ell m}$ par rapport aux $\sigma(\Gamma_{\alpha},\beta)$. A titre d'exemple, nous allons effectuer cela pour obtenir $V(\Gamma_{3g},2)$ à partir de la relation (B18).

A l'aide de l'équation B6, on obtient :

$$\gamma^{0}_{20} = -ee'\,\left(\frac{\pi}{5}\right)^{1/2} \sum_{i} \frac{3Z_i^2 - R_i^2}{R_i^5} = A^{0}_{20} \sum_{i} (f^{0}_{20})_i \tag{B23}$$

Il vient donc :

$$\frac{\partial \overset{0}{\gamma}_{20}}{\partial \sigma(\Gamma_{3g},\theta)} = \overset{0}{A}_{20} \sum_{i,u,v} \left[\frac{\partial (\overset{0}{f}_{20})_i}{\partial X_i} \frac{\partial X_i}{\partial \varepsilon_{uv}} \frac{\partial \varepsilon_{uv}}{\partial \sigma(\Gamma_{3g},\theta)} + \ldots + \ldots \right] \quad \text{(B24)}$$

Or, à partir des relations (9) à (13) du Chapitre 1, on obtient :

$$\frac{\partial \varepsilon_{xx}}{\partial \sigma(\Gamma_{3g},\theta)} = \frac{\partial \varepsilon_{yy}}{\partial \sigma(\Gamma_{3g},\theta)} = -\frac{1}{3} \quad \text{(B25)}$$

et

$$\frac{\partial \sigma_{zz}}{\partial \sigma(\Gamma_{3g},\theta)} = \frac{2}{3} \quad \text{(B26)}$$

Le calcul des dérivées $\frac{\partial (\overset{0}{f}_{20})_i}{\partial X_i}$ et $\frac{\partial X_i}{\partial \varepsilon_{u,v}}$ est des plus élémentaire, et l'on obtient :

$$\frac{\partial \overset{0}{\gamma}_{20}}{\partial \sigma(\Gamma_{3g},\theta)} = \overset{0}{A}_{20} \sum_i \frac{1}{R_i^3} \left[\left(1 - \frac{5Z_i^2}{R_i^2}\right) \left(\frac{3Z_i^2}{R_i^2} - 1\right) + 4 \frac{Z_i^2}{R_i^2} \right] \quad \text{(B27)}$$

Un calcul machine sur un grand nombre de voisins permet d'obtenir :

$$V(\Gamma_{3g},2) = e_{eff} \frac{e^2 \langle r^2 \rangle}{R^3} \eta_2^3 \quad \text{(B28)}$$

où η_2^3 est un coefficient numérique dont la valeur est approximativement 0.5, et R la distance entre proches voisins.

Si on prend la charge effective e_{eff} égale à 1 comme Pela et ses collaborateurs par exemple [18], et les valeurs de $\langle r^\ell \rangle$ données par Freeman et Watson à partir d'un calcul Hartree-Fock [32], on obtient $V(\Gamma_{3g},2) = 520$ K.

Un calcul analogue, que nous ne développerons pas, permet de démontrer la relation :

$$V(\Gamma_{5g},2) = \frac{2}{3} V(\Gamma_{3g},2) \quad \text{(B29)}$$